PHYSIKALISCHE ZEITSCHRIFT

vereinigt mit dem

JAHRBUCH DER RADIOAKTIVITÄT UND ELEKTRONIK

Nr. 3 — 1. Februar 1935. Redaktionsschluß für Nr. 5 am 14. Februar 1935. — 36. Jahrgang

INHALT:

Abhandlungen:

M. Jakob, S. Erk und H. Eck, Verbesserte Messungen und Berechnungen des Wärmeüberganges beim Kondensieren strömenden Dampfes in einem vertikalen Rohr. S. 73.

H. Richter, Interferometrische Messungen mit Röntgenstrahlen am Chlor, Methan und Trimethylamin. S. 85.

R. Kaiser, Die Struktur der Sechsringe C_6H_6 und C_6Cl_6. S. 92.

P. Debye, Der Rotationszustand von Molekülen in Flüssigkeiten. S. 100.

Cl. Münster und G. Szivessy, Über die Dispersion der optischen Aktivität des Quarzes in beliebig zur optischen Achse geneigten Richtungen. S. 101.

R. Steinmaurer, Über eine Vorrichtung zur selbsttätigen Veränderung der Empfindlichkeit des Benndorfschen Registrierelektrometers. S. 106.

M. Mięsowicz u. M. Jeżewski, Über den thermischen, vom magnetischen Felde hervorgerufenen Effekt in anisotropen Flüssigkeiten und den Einfluß des elektrischen Feldes auf denselben. S. 107.

Besprechungen:

H. Fricke, Die im Innern erdähnliche Sonne, eine neue Anschauung von Äther, Schwerkraft und Sonne. S. 110.

A. Haas, Physik des Tonfilms. S. 110.

W. Kaufmann, Angewandte Hydromechanik. 2. Band. S. 111.

M. Liwschitz, Die elektrischen Maschinen. III. Band. S. 111.

K. Menninger, Zahlwort und Ziffer. S. 111.

P. Copel, Eléments d'optique géométrique. À l'usage des candidats aux grandes écoles. S. 111.

Nachrichten. S. 111.

ABHANDLUNGEN.

Verbesserte Messungen und Berechnungen des Wärmeüberganges beim Kondensieren strömenden Dampfes in einem vertikalen Rohr.

Von M. Jakob, S. Erk und H. Eck.

Mitteilung aus der Physikalisch-Technischen Reichsanstalt.

I. Zweck der Untersuchung.

In einer früheren Veröffentlichung[1]) haben wir eine Versuchsanlage zur Bestimmung des Wärmeüberganges beim Kondensieren von strömendem Dampf an ein 40 mm weites senkrechtes, außen durch Wasser gekühltes Rohr beschrieben und über Versuche an dieser Anlage berichtet. Bei dieser Arbeit bestanden noch die folgenden Mißstände:

1. Die Temperaturdifferenzen zwischen den beiden verschiebbaren, um 180° versetzten Thermoelementen in der Rohrwand betrugen bis zu 5° C, im Mittel für alle Versuche etwa 1,5°.
2. Das Temperaturgefälle zwischen der Innenfläche der Rohrwand und der Meßstelle in dieser konnte nicht berücksichtigt werden, da wegen der verschiedenen aneinander angrenzenden Metall-, Isolier- und Luftschichten selbst eine angenäherte Berechnung unmöglich war.
3. Die Temperaturverteilung längs der Wand war teilweise sehr ungleichmäßig, die Bedingung überall gleicher Wandtemperatur also schlecht erfüllt und der Vergleich mit der Nusseltschen Theorie hierdurch erschwert.
4. Mit der Kondensation in einem Rohr ist unvermeidlich eine Abnahme der Geschwindigkeit des darin strömenden Dampfes verbunden. Auch das erschwert, insbesondere in dem praktisch wichtigen Fall völliger oder fast völliger Kondensation des Dampfes im Versuchsrohr, den Vergleich mit der Nusseltschen Theorie, die unveränderliche Dampfgeschwindigkeit voraussetzt.
5. Diese Theorie konnte bisher nur durch Vergleich des gesamten gemessenen und berechneten Wärmeüberganges experimentell geprüft werden, aber nicht daraufhin, wie die Kondensatbildung längs des Rohres verläuft.

Die vorliegende Untersuchung diente der Verbesserung und Erweiterung der früheren Versuchsergebnisse sowie dem Ausbau und der experimentellen Prüfung der Nusseltschen Theorie für den Fall, daß die Dampfgeschwindigkeit in der Strömungsrichtung abnimmt. Sie umfaßt 100 bzw. 71 Versuche aus den Winterhalbjahren 1932/33 und 1933/34, die im folgenden zum Unterschied von den 1932 veröffentlichten

1) M. Jakob, S. Erk u. H. Eck, Forschung a. d. Geb. d. Ingenieurwes. **3**, 161, 1932.

167 Versuchen (Reihe I) als Reihe II und Reihe III bezeichnet werden. Der Vergleich der früheren und neueren Ergebnisse, die sich sämtlich auf geringen Überdruck beziehen, zeigt, mit welchen Verschiedenheiten der Kondensation man auch bei wohldefinierten Verhältnissen rechnen muß, der Vergleich mit der Theorie, daß diese den Wärmeübergang nur qualitativ zu berechnen gestattet.

Der Notgemeinschaft der Deutschen Wissenschaft und dem Verein Deutscher Ingenieure haben wir wiederum für die Förderung unserer Arbeiten zu danken, den Herren Dipl.-Ing. R. Dopatka und Dipl.-Ing. G. Schütze für die Unterstützung bei den Versuchen und Berechnungen, dem Zweitgenannten außerdem für wertvolle Verbesserungen unseres Auswertverfahrens.

II. Versuchseinrichtung.

1. Einzelheiten der bei Versuchsreihe II benutzten Anordnung.

Obwohl das Kühlwasser bei der früheren Anordnung dem das vertikale Versuchsrohr *a* umgebenden Rohr *b* (Abb. 1) durch drei um 120° versetzte Rohre zugeführt wurde, zeigten sich die unter I, 1 erwähnten Temperaturdifferenzen. Diese rührten wohl großenteils davon her, daß das Lot, in welches die Röhrchen der verschiebbaren Thermoelemente *1* und *2* eingebettet waren, im Lauf der Versuche bei einem Element auf etwa ein Drittel der Rohrlänge teilweise herausfloß, was sich erst nach Abschluß der Versuchsreihe I beim Abnehmen des Kühlmantels herausstellte; ferner kann infolge des radialen Aufpralls des Kühlwassers an der Zuführungsstelle die Strömung längs verschiedener Mantellinien des Rohres ungleich gewesen sein, so daß die Meßstellen *1* und *2* verschieden stark gekühlt wurden. Die Röhrchen wurden daher neu eingelötet, und es wurde eine Vorrichtung gebaut (Abb. 2 und 3), die das Kühlwasser tangential in den Kühlmantel eintreten und eine gleichmäßige Kühlung der Meßstellen erwarten ließ. Gleichzeitig wurden die Kühlwassermeßstellen, von denen die am Eintritt wiedergegeben ist (*e*, *f*, *g*), so abgeändert, daß sie der Strömung einen geringeren Widerstand boten als die frühere Anordnung mit einem durchlochten Kupferzylinder. Dagegen wirkte der Trichter *d* wieder drosselnd, der bei einem Teil der Versuche eingebaut war, um das Kühlwasser eng an das Rohr *a* heranzuführen.

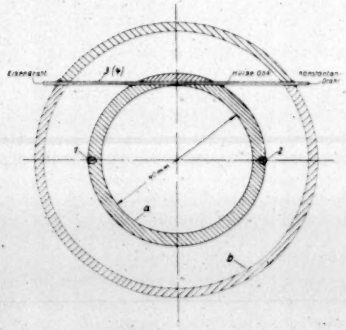


Abb. 1. Querschnitt durch das Versuchsrohr mit Kühlmantel und Thermoelementen. *a* = Versuchsrohr, von kondensierendem Dampf durchströmt; *b* = Außenrohr; zwischen *a* und *b* strömendes Kühlwasser; 1, 2 Röhrchen für verschiebbare Thermoelemente; 3, 4 Röhrchen für feste Thermoelemente.

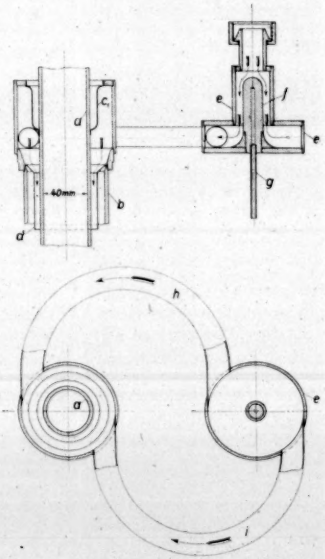


Abb. 2 und 3. Kühlwassereintritt mit Temperaturmeßstelle. *a* = Versuchsrohr, *b* = Außenrohr, c_1 = Verbindungsstück, *d* = Trichter, *e* = Meßkammer, *f* = Kupferklotz für Thermoelement, *g* = Messingröhrchen für Thermoelement, *h*, *i* = Kühlwasserzuflußrohr.

Um einen Anhaltspunkt über die Größe des Temperaturgefälles zwischen der Innenfläche der Rohrwand und den Meßstellen in dieser zu erhalten, wurden an zwei vom Anfang der Kühlstrecke um 200 und 750 mm entfernten Stellen Thermoelemente *3* und *4* in die Wand

eingelassen, die um 90° gegen die verschiebbaren Wandelemente versetzt waren (Abb. 1). Der Abstand der Lötstellen dieser neuen, vollkommen in Metall eingebetteten Elemente von der Rohrinnenfläche betrug nur 0,6 bis 0,7 mm gegenüber etwa 2,5 mm bei den verschiebbaren Elementen *1* und *2*.

2. Einzelheiten der bei Versuchsreihe III benutzten Anordnung.

Aus den im Abschnitt III, 1 darzulegenden Gründen wurde nach der Versuchsreihe II die Versuchsanordnung nochmals geändert, indem an den Enden des Versuchsrohres Blechgleichrichter *j* und *k* eingebaut wurden (Abb. 4 und 5).

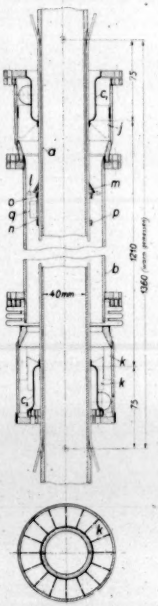


Abb. 4 und 5. Anordnung bei Versuchsreihe III. *a* = Versuchsrohr, *b* = Außenrohr, c_1, c_2 = Verbindungsstücke, *j*, *k* = Blechgleichrichter, *l* = Kupferröhrchen mit Platinwiderstandsthermometer, *m* = Nickeltrichter, *n* = Nickelsteg, *o*, *p* = Nickelringe, *q* = Winkelstück.

Außerdem wurde ein im Kühlwassermantel auf dem Versuchsrohr *a* verschiebbares Widerstandsthermometer vorgesehen, bestehend aus einem Platindraht, der durch vierfach durchbohrte Steatitscheiben in einem 1,5 mm weiten Kupferröhrchen *l* viermal hin- und hergezogen war. Das Röhrchen ist kreisförmig gebogen und im Ringraum zwischen *a* und *b* in einem mittels eines Nickeltrichters *m* verengten Querschnitt angeordnet, so daß es von dem oben zuströmenden Wasser mit beträchtlicher Geschwindigkeit umströmt wird und die mittlere Temperatur des Kühlwassers anzeigt; zur Führung auf dem Rohr dienen drei 5 mm breite Nickelstege *n*, die durch zwei Nickelringe *o* und *p* zusammengehalten werden. Sie sind unterhalb von *l* angeordnet, damit eine Störung der Temperatur des von oben nach unten strömenden Wassers vor der Meßstelle vermieden wird. Das Thermometer kann nach oben gezogen werden durch drei an den Winkelstücken *q* befestigte 0,5 mm dicke Bronzedrähte, nach unten durch zwei Drähte und ein 1,6 mm weites Messingröhrchen, in welchem die vier Kupferzuleitungen des Widerstandsthermometers herausgeführt sind und an dessen Ende ebenfalls ein Zugdraht befestigt ist. Es waren somit je drei kleine Stopfbuchsen am oberen und am unteren Ende der Wasserzuführung erforderlich. Die herausgeführten Drähte wurden über ein Rollensystem in eine Vorrichtung geführt, in der jeder einzelne so gespannt werden kann, daß das Thermometer sich bei der Bewegung nicht festklemmt. Auch dieses feinmechanische Kunstwerk hat unser bereits in der vorigen Veröffentlichung genannter Mechaniker Gutzke hergestellt. Es ermöglichte die Temperatur des Kühlwassers längs des Versuchsrohres genau zu messen und so die im Abschnitt I als Punkt 5 erwähnte Frage zu entscheiden.

III. Versuchsergebnisse.

1. Temperaturverteilung längs der Rohrwand.

Die Versuche wurden so wie früher ausgeführt und ausgewertet. Durch die obenerwähnten Maßnahmen wurden die Temperaturunterschiede zwischen den Thermoelementen *1* und *2* beseitigt. Gleichzeitig wurde bei gleicher Kühlwassermenge und gleichen Verhältnissen des eintretenden Dampfes eine niedrigere Wandtemperatur erzwungen; die neue Kühlungsart erwies sich also gegenüber der früheren als wirkungsvoller. Dagegen brachte der Umbau der Kühlwasserzuleitung keine Verbesserung der Temperaturverteilung längs des Rohres. Während bei einem Teil der früheren Versuche die Temperatur in der Nähe des Kühlwasseraustritts stark abfiel, was durch eine Mischbewegung im Kühlwasser infolge des Aufpralles des Wassers am Ende der Kühlstrecke zu erklären war, zeigte sich bei der Versuchsreihe II vor Einbau des

Trichters *d* (Abb. 2) in der Nähe des Kühlwassereintritts ein Temperaturanstieg mit darauffolgendem starken Temperaturabfall[1]) (Abb. 6). Dieser Sprung, der sich bei wärmerem Kühlwasser mehr nach der Mitte der Rohrstrecke verschob, mag davon herrühren, daß infolge der

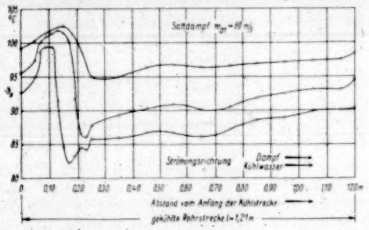


Abb. 6. Temperaturverlauf in der Rohrwand (Anordnung nach Abb. 2 ohne Trichter *d*; Sattdampf; Gleichstrom).

Art des Einströmens (s. Abb. 2) unmittelbar hinter der Eintrittsstelle zwei Totwasserräume an der Wand bestehen, in denen etwa verdampfendes Wasser eine Isolierschicht bildet, und daß sich daran eine durch die Umströmung besonders gut gekühlte Zone anschließt. Es folgt dann ein Gebiet, in dem das Kühlwasser allmählich wärmer wird und auch die Wand sich hierdurch allmählich erwärmt. Besonders verwickelt wurden die Verhältnisse noch dadurch, daß die Drehbewegung des Kühlwassers auf dem Versuchsrohr schraubenförmige Zonen kälterer und heißerer Temperaturen nebeneinander hervorrief, die von den eingelöteten Meßröhrchen der Thermoelemente *1* und *2* (Abb. 1) wiederholt

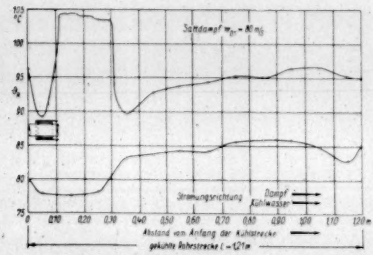


Abb. 7. Temperaturverlauf in der Rohrwand (Anordnung nach Abb. 2 mit Trichter *d*; Sattdampf; Gleichstrom).

geschnitten wurden, wie aus Niederschlägen auf der Rohrwand deutlich erkannt werden konnte.

1) Im folgenden werden von den 171 Versuchen der Reihen II und III nur einige charakteristische Beispiele in Diagrammform angeführt.

Durch den Einbau des Trichters *d* (Abb. 2 und Abb. 7 und 8 zwischen den Kurven), welcher das Kühlwasser unmittelbar an die Rohrwand drückt und an dieser schnell vorbeileitet, konnte bei

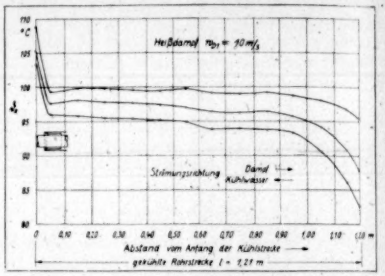


Abb. 8. Temperaturverlauf in der Rohrwand (Anordnung nach Abb. 2 mit Trichter *d*; Heißdampf; Gegenstrom).

kaltem und wenig vorgewärmtem Kühlwasser der in Abb. 6 dargestellte Temperatursprung unterdrückt werden (Abb. 7, untere Kurve). Dagegen trat bei stärker vorgewärmtem Kühlwasser (Abb. 7, obere Kurve) hinter dem Trichter Verdampfung ein und im Anschluß daran wieder eine plötzliche Abnahme der Temperatur wie in Abb. 6. In diesem Fall wurden die Versuche im Gegenstrom durchgeführt, wobei eine günstigere Temperaturverteilung erreicht werden konnte (Abb. 8).

Bei der Versuchsreihe III wurde die Wandtemperatur nicht nur auf der Versuchsstrecke, sondern auch noch unmittelbar vor und nach

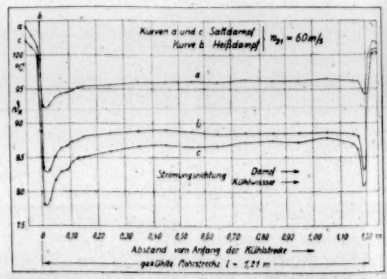


Abb. 9. Temperaturverlauf in der Rohrwand (Anordnung nach Abb. 4 und 5; Gleichstrom).

dieser gemessen (Abb. 9). Hierdurch war es möglich, auch die Wärmemenge zu berechnen, die der Versuchsstrecke durch die Wand in axialer Richtung zugeführt wurde. Sie betrug an beiden Enden im Mittel zusammen 0,6 Prozent bei Sattdampf, 1 Prozent bei Heißdampf und wurde

in Rechnung gesetzt. Bei den ersten Versuchen dieser Reihe (ohne die Gleichrichter j und k von Abb. 4 und 5) entsprach der Temperaturverlauf etwa dem von Abb. 6, nur daß der vom Drall des Kühlwassers herrührende wellenförmige Verlauf der Temperaturkurve am Anfang der Versuchsstrecke noch ausgesprochener war. Nach Einbau der Gleichrichter aber war der Temperaturverlauf stets gleichmäßig (Abb. 9), von der unvermeidlichen Störung am oberen und unteren Ende abgesehen; die letztere Störung rührt von dem bei den Versuchen im allgemeinen in seiner Tiefstlage stehenden Widerstandsthermometer l her; ließ man dieses an einer höheren Stelle stehen, so rückte die Störungsstelle mit in die Höhe.

Es wurden auch noch andere Arten des Temperaturverlaufs als die in den Abb. 6–9 dargestellten beobachtet, z. B. eine gleichmäßige Temperaturzunahme von oben bis unten, aber nicht mehr die unter I, 3 beanstandeten groben Ungleichmäßigkeiten des Temperaturverlaufs. Einen Einfluß der Kurvenform auf den Wärmeübergang mit Sicherheit festzustellen, gelang uns nicht, obwohl wir hunderte derartige Kurven aufgenommen haben. In den Grenzen unserer Versuchsgenauigkeit konnten wir vielmehr die über die Rohrstrecke gebildeten Mittelwerte bei den verschiedenen Kurvenformen als gleichwertig betrachten.

2. Temperaturabfall quer zur Rohrwand.

Die Messungen mit den beiden Hilfsthermoelementen 3 und 4 ergaben bei starken Abweichungen der Einzelwerte voneinander im Mittel, daß die wahre Temperatur ϑ_{Ri} an der Innenfläche des Rohres etwa um den Betrag $4 \cdot 10^{-6} q_D$ höher war als die mit den Elementen 1 und 2 gemessene Temperatur ϑ_R, wobei q_D die Wärmestromdichte in kcal/m²h bedeutet. Wir haben diese Korrektur an allen gemessenen Mittelwerten von ϑ_R angebracht, zum Vergleich auch an jenen der Versuchsreihe I.

3. Temperaturzunahme und Wärmeaufnahme des Kühlwassers.

Bei sämtlichen Versuchsreihen beruhte die Berechnung des Wärmeübergangs auf der Gesamtzunahme der Temperatur des Kühlwassers. Daß die Angaben der Thermoelemente in den Meßstellen (Abb. 2) nicht durch Wärmeableitung nach außen beeinträchtigt wurden, geht aus folgender Betrachtung und Rechnung hervor (Abb. 10). Da der Kupferklotz f nahezu die Temperatur des Kühlwassers hat und die herausgeführten Thermoelemente bei Verlängerung bis $x = \infty$ die Temperatur der Luft annehmen müßten, erhält man in den Feldern I, II und III die gegen die Außenluft als Nullniveau herrschenden Übertemperaturen

$$\Theta_{\mathrm{I}} = \Theta_1 e^{-A_{\mathrm{I}}(x - x_1)}$$

$$\Theta_{\mathrm{II}} = M e^{A_{\mathrm{II}} x} + N e^{-A_{\mathrm{II}} x} - \frac{A_{\mathrm{II}}^2}{B_{\mathrm{II}}^2 - A_{\mathrm{II}}^2} \Theta_f e^{-B_{\mathrm{II}} x}$$

$$\Theta_{\mathrm{III}} = \Theta_f - (\Theta_f - \Theta_0) e^{A_{\mathrm{III}} x}.$$

Darin bedeuten M und N Integrationskonstanten, A bzw. B Abkürzungen für den auf die Wärmeabgabe des Thermoelementendrahtes[1]) bzw. des Röhrchens g nach außen bezüglichen Wurzelwert $\sqrt{\frac{\alpha U}{\lambda F}}$, der von Feld zu Feld wechselt (U = Umfang, F = Querschnitt, λ = Wärmeleitzahl, α = Wärmeübergangszahl). Die obigen Gleichungen für Θ_{I} und Θ_{III} sind bekannt; die für Θ_{II} erhielten wir durch Integration der aus der Wärmebilanz folgenden Differentialgleichung

$$\frac{d^2\Theta_{\mathrm{II}}}{dx^2} - A_{\mathrm{II}}^2 \Theta_{\mathrm{II}} = - A_{\mathrm{II}}^2 \Theta_f e^{-B_{\mathrm{II}} x},$$

bei der Absinken der Temperatur des Röhrchens g nach der Funktion $\Theta_f e^{-B_{\mathrm{II}} x}$ angenommen ist. Die vier unbekannten Konstanten Θ_0, Θ_1, M und N gewinnt man aus den Bedingungen

$$\left.\begin{array}{l}\Theta_{\mathrm{II}} = \Theta_{\mathrm{III}} \\ \dfrac{d\Theta_{\mathrm{II}}}{dx} = \dfrac{d\Theta_{\mathrm{III}}}{dx}\end{array}\right| \text{für } x = 0 \text{ und } \left.\begin{array}{l}\Theta_{\mathrm{I}} = \Theta_{\mathrm{II}} \\ \dfrac{d\Theta_{\mathrm{I}}}{dx} = \dfrac{d\Theta_{\mathrm{II}}}{dx}\end{array}\right| \text{für } x = x_1.$$

Wenn $\Theta_f = 70°$ ist, ergibt die Rechnung[2]) $\Theta_f - \Theta_2 = 0{,}027°$ für $x = -x_2 = -0{,}055$ m, also

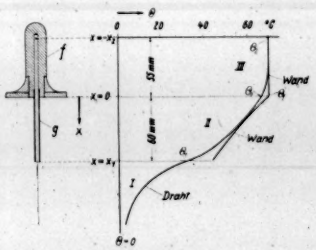


Abb. 10. Temperaturverlauf in einer Kühlwassermeßstelle. f = Kupferklotz für Thermoelement, g = Messingröhrchen für Thermoelement.

1) Die beiden Thermoelementendrähte von je 0,2 mm Dicke wurden für die Rechnung ersetzt durch einen Draht vom gleichen Umfang wie beide zusammen bei entsprechend reduzierter Wärmeleitzahl.

2) Für A_{II} und A_{III} wurde α aus dem Wärmeleitwiderstand der Isolierschicht zwischen Draht und Wand berechnet, für A_{I} und B_{II} wurde $\alpha = 4$ kcal $m^{-2}h^{-1}Grad^{-1}$ angenommen; der Einfluß der kleinen Wärmeabgabe von g nach innen auf den Temperaturverlauf von g war zu vernachlässigen.

einen vernachlässigbaren Betrag. Die Gleichung für Θ_{II} dürfte neu und für die herausragender Stutzen allgemein verwendbar sein.

Außer der Gesamtzunahme der Temperatur des Kühlwassers wurde bei einigen Versuchen die Temperaturzunahme längs der Kühlstrecke von oben nach unten mittels des Widerstandsthermometers l (Abb. 4) gemessen (Abb. 11). Aus dem Mengenstrom des Wassers konnte dann auch die Dichte q_x des an das Kühlwasser übergehenden Wärmestromes (in kcal/m²h) als Funktion der Kühlstrecke x berechnet werden (Abb. 11). Wie zu erwarten war, und entgegen einer von H. Claassen ausgesprochenen Vermutung nimmt die Wärmestromdichte mit x sehr stark ab, in unserem Beispiel von $q_x > 500000$ bis $q_x \approx 50000$, also auf etwa ein Zehntel, und besteht kein wesentlicher Unterschied zwischen Sattdampf und Heißdampf[1]). Weitere Folgerungen aus diesen Versuchen werden im Abschnitt V gezogen werden.

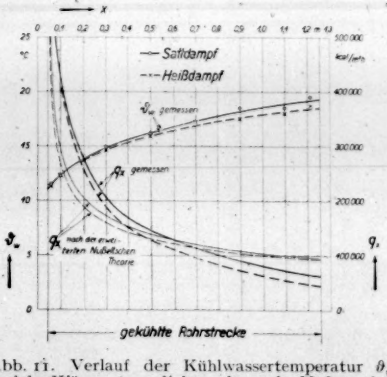


Abb. 11. Verlauf der Kühlwassertemperatur ϑ_w und der Wärmestromdichte q_x längs der Meßstrecke.

4. Wärmeübergang bei Satt- und Heißdampf.

Im Gegensatz zu früher wurde diesmal ein großer Teil der Versuche bei Geschwindigkeiten unter 40 m/s ausgeführt, und zwar konnte bei Heißdampf bis 10 m/s und bei Sattdampf sogar bis 4 m/s heruntergegangen werden. In Abb. 12

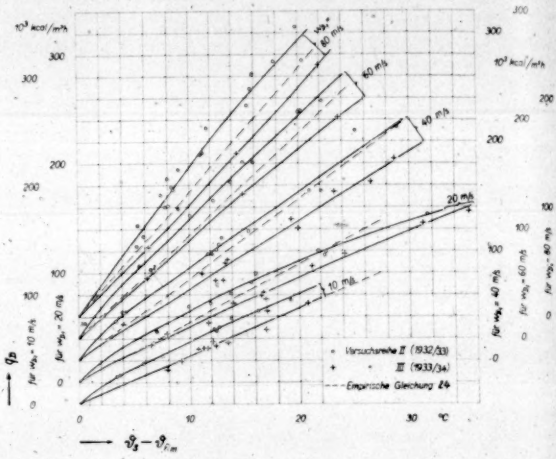


Abb. 12. Wärmeabgabe beim Kondensieren von Sattdampf nach den Versuchsreihen II und III. w_{D1} = Dampfeintrittsgeschwindigkeit; ϑ_s = Sättigungstemperatur; ϑ_{Rm} = mittlere Wandtemperatur; q_D = Wärmestromdichte.

und 13 ist für Satt- und Heißdampf die stündlich pro Flächeninhalt übergehende Wärmemenge q_D („Wärmestromdichte") in Abhängigkeit vom wirksamen Temperaturunterschied $\vartheta_s - \vartheta_{Rm}$ dargestellt, wobei ϑ_s die Sättigungstemperatur, ϑ_{Rm} das für die Kühlstrecke gebildete Mittel der Rohrwandtemperatur bedeutet. Da die bei den Versuchen angestrebten runden Werte der Dampfeintrittsgeschwindigkeit $w_{D1} = 10$, 20, 40, 60 und 80 m/s nicht genau erreicht werden konnten, wurden die Versuchspunkte entsprechend reduziert. Sie streuen zum Teil beträchtlich; auch ergaben sich Anomalien; z. B. wurden bei Reihe III (Heißdampf) für $w_{D1} = 10$ m/s etwas größere Werte von q_D gemessen als für $w_{D1} = 20$ m/s. Ferner liegen die Versuchskurven der Reihe III beträchtlich tiefer als die der Reihe II und unserer früheren Messungen (Reihe I)[2]). Diese Verschiedenheiten können wir nicht mit Sicherheit erklären. Sie mögen von Veränderungen der Rohrinnenfläche

1) Näheres hierüber bei M. Jakob, Centralblatt f. d. Zuckerindustrie **42**, 474, 1934.

2) Um Reihe I mit II und III vergleichen zu können, müssen die früher angegebenen Werte von $\vartheta_s - \vartheta_R$ um $4 \cdot 10^{-6}\, q_D$ verringert werden (siehe Abschnitt III, 2), die von q_D bei Sattdampf um 2,6, bei Heißdampf um 2,2 Proz. erhöht werden (infolge genauerer Berechnung der wirksamen Kühlfläche und der übertragenen Wärme).

und der Temperaturverteilung längs des Versuchsrohres herrühren; beides kann die Art der Kondensation (Tropfen-, Haut- oder Mischkondensation) beeinflussen. Jedenfalls muß man

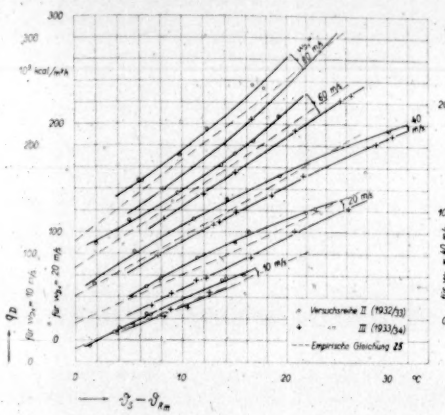


Abb. 13. Wärmeabgabe beim Kondensieren von Heißdampf nach den Versuchsreihen II und III (Dampfeintrittstemperatur 325°; Bezeichnungen wie in Abb. 12).

auch bei so gut definierten Verhältnissen und so sorgsam ausgeführten Messungen wie den unsrigen mit den aus Abb. 12 und 13 ersichtlichen Verschiedenheiten rechnen. Im folgenden haben wir die Mittelwerte der Kurven der Reihen II und III zugrunde gelegt (Abb. 14 und 15), insbesondere beim Vergleich der Versuchsergebnisse mit der Nusseltschen Wasserhauttheorie, zu der wir jetzt übergehen.

IV. Erweiterung der Nusseltschen Wasserhauttheorie.

1. Allgemeine Grundlagen für Satt- und Heißdampf.

Nusselt macht bei seiner Theorie die folgenden Voraussetzungen:

1. Das Kondensat bilde eine zusammenhängende Schicht, deren Strömungsgeschwindigkeit durch den Einfluß der Schwerkraftund der Dampfgeschwindigkeit w_D bestimmt ist.
2. Die Rohrwandtemperatur ϑ_R und die Sättigungstemperatur ϑ_s des strömenden Dampfes seien längs der ganzen Rohrstrecke konstant.
3. Die Kondensatschicht besitze an ihrer freien Oberfläche Sättigungstemperatur, an der Wand aber die Wandtemperatur.
4. Die Dampfgeschwindigkeit sei auf der ganzen Rohrstrecke konstant.

Diese letzte Voraussetzung trifft angenähert zu bei einer ebenen Wand, die von kondensierendem Dampf angeströmt wird, jedoch nicht bei einem Rohr, in welchem die Dampfgeschwindigkeit w_D infolge der Kondensation längs des Rohres abnimmt. Um daher einen Vergleich zwischen Theorie und Versuch zu erhalten, haben wir bei unseren früheren Arbeiten in die Nusseltsche Theorie für w_D den Mittelwert aus der Eintritts- und Austrittsgeschwindigkeit eingesetzt, was

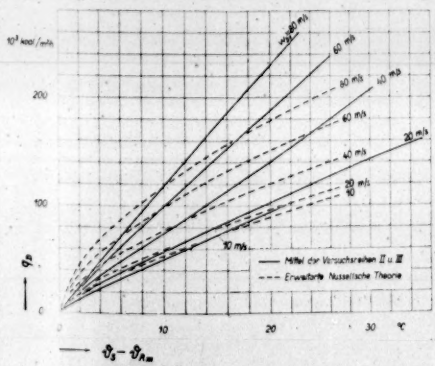


Abb. 14. Wärmeabgabe beim Kondensieren von Sattdampf nach Messungen und Wasserhauttheorie (Bezeichnungen wie in Abb. 12).

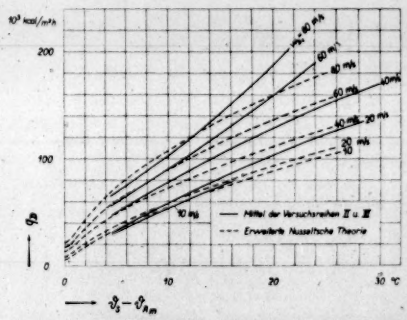


Abb. 15. Wärmeabgabe beim Kondensieren von Heißdampf nach Messungen und Wasserhauttheorie (Dampfeintrittstemperatur 325°; Bezeichnungen wie in Abb. 12).

uns bei nicht allzu starker Kondensation zulässig schien. Da wir jetzt auch den Wärmeübergang bei sehr starker Kondensation gemessen haben, war es erforderlich, die Wasserhauttheorie für diesen Fall auszubauen. Dabei zeigte sich, daß die eben erwähnte Mittelbildung schon bei geringer Kondensation zu hohe Werte ergibt, weil gleich am Rohranfang relativ viel Wasser ausfällt und die Dampfgeschwindigkeit daher hier verhältnismäßig stark und dann auf dem größten Teil der Rohrstrecke nur noch wenig sinkt.

Die theoretische Betrachtung bleibe beschränkt auf ein außengekühltes vertikales Dampfrohr, in welchem der Dampf von oben nach unten strömt und die Dicke y_H der Wasserhaut gegenüber der lichten Weite d_R des Rohres zu vernachlässigen ist.

Ist G_{D1} der Mengenstrom des eintretenden Dampfes vom spezifischen Gewicht γ_D, so gilt für die Eintrittsgeschwindigkeit:

$$w_{D1} = \frac{G_{D1}}{\frac{\pi}{4} d_R^2 \gamma_D}. \tag{1}$$

Ist ferner u_m die mittlere Geschwindigkeit der Wasserhaut im Abstand x vom Rohranfang, so ist an dieser Stelle ihr Mengenstrom

$$G = \pi d_R y_H u_m \gamma. \tag{2}$$

Da der Dampfstrom an der Stelle x um diesen Betrag kleiner ist als beim Eintritt, so gilt:

$$w_D = \frac{G_{D1} - G}{\frac{\pi}{4} d_R^2 \gamma_D} = \frac{G_{D1} - \pi d_R y_H u_m \gamma}{\frac{\pi}{4} d_R^2 \gamma_D}. \tag{3}$$

Nun ist nach Nusselt[1]) in der Entfernung x vom Rohranfang und y von der Rohrwand die Geschwindigkeit der Wasserhaut:

$$u = \left(\frac{c w_D^2 \gamma_D}{4\eta} + y_H \frac{\gamma}{\eta} \right) y - \frac{1}{2} y^2 \frac{\gamma}{\eta}, \tag{4}$$

worin c eine von Eberle aus Strömungsversuchen abgeleitete Konstante und η die mittlere Zähigkeitszahl des Wassers bedeutet.

Aus (3) und (4) folgt:

$$u = \left[\frac{4c}{\pi^2 d_R^4 \gamma_D \eta} (G_{D_1}^2 - 2\pi d_R y_H u_m \gamma G_{D_1} + \pi^2 d_R^2 y_H^2 u_m^2 \gamma^2) + y_H \frac{\gamma}{\eta} \right] y - \frac{1}{2} y^2 \frac{\gamma}{\eta}, \tag{5}$$

$$u_m = \frac{1}{y_H} \int_0^{y_H} u \, dy = \frac{2 c y_H}{\pi^2 d_R^4 \gamma_D \eta} (G_{D_1}^2 - 2\pi d_R y_H u_m \gamma G_{D_1} + \pi^2 d_R^2 y_H^2 u_m^2 \gamma^2) + \frac{1}{3} y_H^2 \frac{\gamma}{\eta}, \tag{6}$$

$$u_m = \frac{B}{A y_H^3} \left(1 + A y_H^2 - \Phi(y_H) \right). \tag{7}$$

Hierbei ist

$$\frac{c w_{D_1} \gamma}{d_R \eta} = A, \qquad \frac{d_R w_{D_1} \gamma_D}{4\gamma} = B$$

und

$$\sqrt{1 + 2A y_H^2 - \frac{2}{3} \frac{A}{B} y_H^5 \frac{\gamma}{\eta}} = \Phi(y_H)$$

eingeführt.

Durch Einsetzen von Zahlenwerten erkennt man leicht, daß nur das negative Wurzelzeichen in Betracht kommt, da im anderen Falle u_m größer als w_{D_1} würde.

Die auf der Strecke dx kondensierende Dampfmenge folgt aus (2) und (7) zu:

$$\left.\begin{aligned} dG &= \pi d_R \gamma \, d(y_H u_m) \\ &= \frac{2B\pi d_R \gamma}{y_H} \left(\frac{D y_H^3 - 1}{\Phi(y_H)} + \frac{\Phi(y_H) - 1}{A y_H^2} \right) dy_H, \end{aligned}\right| \tag{8}$$

worin

$$\frac{5}{6B} \frac{\gamma}{\eta} = D$$

eingeführt ist.

Eine zweite Beziehung für dG erhält man aus der Gleichung für die Wärmeleitung durch die Wasserhaut:

$$q = \lambda \frac{\vartheta_s - \vartheta_R}{y_H}; \tag{9}$$

worin q die Wärmestromdichte und λ die mittlere Wärmeleitzahl des Wassers bedeutet. Hierbei muß man aber die Fälle des Sattdampfes und des überhitzten Dampfes getrennt behandeln.

2. Ableitung der Beziehungen für Sattdampf.

Bei Sattdampf wird pro Zeit- und Flächeneinheit

$$\frac{q}{r} = \frac{\lambda}{r} \frac{\vartheta_s - \vartheta_R}{y_H} \tag{10}$$

kondensiert, wenn r die Verdampfungswärme bedeutet.

Auf der Strecke dx kondensiert in der Zeiteinheit die Dampfmenge

$$dG = \frac{q}{r} \pi d_R dx = \frac{\lambda}{r} \cdot \frac{\vartheta_s - \vartheta_R}{y_H} \pi d_R dx. \tag{11}$$

1) W. Nusselt, VDI-Zeitschr. **60**, 541 u. 569, 1916.

Durch Vergleich von (8) und (11) folgt

$$\frac{\lambda(\vartheta_s-\vartheta_R)}{2B\gamma r}\,dx=\left(\frac{Dy_H^3-1}{\Phi(y_H)}+\frac{\Phi(y_H)-1}{A\,y_H^2}\right)dy_H. \quad (12)$$

3. Ableitung der Beziehungen für Heißdampf.

In unseren früheren Arbeiten haben wir die Berechnung für Heißdampf vereinfacht sodurchgeführt, daß wir in den Nusseltschen Gleichungen statt r den Wert $r+\ddot{u}$ eingesetzt haben, wobei $\ddot{u}$ die Überhitzungswärme des Dampfes bedeutet; wir haben also so gerechnet, als ob man es mit einem Sattdampf von einer größeren Verdampfungswärme $r+\ddot{u}$ zu tun hätte. Nun soll auch der Wärmeübergang von Heißdampf an die Wasserhaut genauer berücksichtigt werden; freilich sind auch hier einige vereinfachende Annahmen nicht zu umgehen, nämlich Konstanz der Überhitzungstemperatur $\vartheta_{\ddot{u}}$ und der Wärmeübergangszahl $\alpha_{\ddot{u}}$ zwischen dem überhitzten Dampf und der Wasserhaut längs des Rohres. Hiermit ergibt sich die Wärmebilanz

$$\left.\begin{aligned} r\cdot dG+\alpha_{\ddot{u}}\pi d_R(\vartheta_{\ddot{u}}-\vartheta_s)\,dx \\ =\lambda\pi d_R\frac{\vartheta_s-\vartheta_R}{y_H}\,dx. \end{aligned}\right| \quad (13)$$

Durch Vergleich von (13) und (8) erhält man

$$\left.\begin{aligned} \frac{1}{2B\gamma r}\left[\lambda(\vartheta_s-\vartheta_R)-\alpha_{\ddot{u}}y_H(\vartheta_{\ddot{u}}-\vartheta_s)\right]dx \\ =\left(\frac{Dy_H^3-1}{\Phi(y_H)}+\frac{\Phi(y_H)-1}{A\,y_H^2}\right)dy_H. \end{aligned}\right| \quad (14)$$

Diese Gleichung ist eine Verallgemeinerung von Gleichung (12) und geht in diese über, wenn $\vartheta_{\ddot{u}}-\vartheta_s=0$ wird. Zu ihrer Lösung mußten wir uns der Differenzenrechnung bedienen.

4. Numerische Auswertung mittels Differenzenrechnung.

Die Gleichung (14) werde zunächst abgekürzt geschrieben in der Form

$$\frac{dx}{dy_H}=\varphi(y_H). \quad (15)$$

Beim Übergang zu endlichen Differenzen Δx und Δy folgt

$$\Delta x=\varphi(y_H)\cdot\Delta y_H. \quad (16)$$

Man berechnet nun hieraus unter der Annahme eines geeigneten Wertes für Δy_H (siehe Tabelle I) die zu $y_H=\Delta y_H$, $2\Delta y_H$, $3\Delta y_H\ldots$ gehörigen Werte Δx_1, Δx_2, $\Delta x_3\ldots$; daraus ergibt sich, wie der Linienzug in Abb. 16 zeigt, für die Rohrlänge $x=x_n$, auf der die Wasserhaut von der Dicke 0 bis zur Dicke $n\cdot\Delta y_H$ anwächst, in erster Annäherung

$$x_n=\sum_{i=0}^{i=n-1}\Delta x_i+\frac{1}{2}\Delta x_n. \quad (17)$$

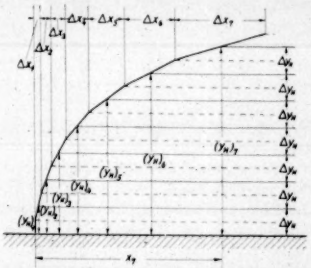


Abb. 16. Zunahme der Dicke y_H der Wasserhaut längs eines Rohres.

Folgendes genaue Rechenverfahren haben Runge-König angegeben: In dem Schema[1]) (Abb. 17) sind die aus Gleichung (16) berechneten, zu $y_H=i\cdot\Delta y_H$ gehörenden Werte Δx_i und in Klammern Mittelwerte aus je zwei aufeinanderfolgenden Werten von Δx_i eingetragen. Ferner bedeuten in diesem Schema

$$x_i=\tfrac{1}{2}(x_{i+1/2}+x_{i-1/2}); \quad (18)$$

$$\left.\begin{aligned} \Delta x_i&=x_{i+1/2}-x_{i-1/2}, \\ \Delta x_{i+1/2}&=\tfrac{1}{2}(\Delta x_{i+1}+\Delta x_i); \end{aligned}\right| \quad (19)$$

$$\left.\begin{aligned} \Delta^2 x_{i+1/2}&=\Delta x_{i+1}-\Delta x_i, \\ \Delta^2 x_i&=\tfrac{1}{2}(\Delta^2 x_{i+1/2}+\Delta^2 x_{i-1/2}); \end{aligned}\right| \quad (20)$$

$$\left.\begin{aligned} \Delta^3 x_i&=\Delta^2 x_{i+1/2}-\Delta^2 x_{i-1/2}, \\ \Delta^3 x_{i+1/2}&=\tfrac{1}{2}(\Delta^3 x_{i+1}+\Delta^3 x_i). \end{aligned}\right| \quad (21)$$

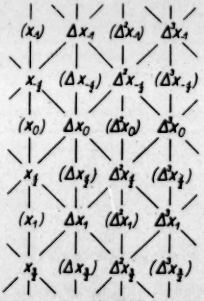


Abb. 17. Schema für die Differenzenrechnung.

1) Vgl. E. Madelung, Die mathematischen Hilfsmittel des Physikers, 2. Auflage, Berlin 1925 (S. 22).

Jeder nicht eingeklammerte Wert des Schemas ist die Differenz aus den links unter und ober ihm, jeder Klammerwert das Mittel aus den senkrecht unter und ober ihm stehenden Werten. Um die x-Werte zu finden, setzt man an irgendeiner Stelle $x_{i+1/2}$ eine beliebige Zahl ein, also z. B. $x_{1/2} = 0$; man kann dann bei gegebenem Δx_i den Wert $x_{i-1/2}$ aus Gleichung (19) und x_i aus Gleichung (18) berechnen[1]).

Aus den Gleichungen (15), (16) und der Taylorschen Reihenformel folgt dann die Reihe

$$\int_{y_H=0}^{y_H=n\Delta y_H} dx = \left[x_i - \frac{1}{12}\Delta^2 x_i + \frac{11}{720}\Delta^4 x_i - \frac{191}{60\,840}\Delta^6 x_i + \cdots\right]_{i=0}^{i=n}, \qquad (22)$$

von der wir fast nie mehr als zwei Glieder verwenden mußten.

Welchen Einfluß die Zahl der Abschnitte Δy_H auf das Ergebnis hat, geht aus der Tabelle I hervor. Die Rechnung bezieht sich auf: $d_R = 0{,}04$ m, $\vartheta_{\ddot{u}} = 300\,^0$C (bei 1 at), $w_{D1} = 80$ m/s, $\vartheta_s - \vartheta_R = 25\,^0$C und $y_H = 0{,}15$ mm am Ende der zu berechnenden Rohrstrecke x [m].

Tabelle I.

Einfluß der Unterteilung auf das Ergebnis der Differenzenrechnung.

Δy_H [mm]	Zahl der Abschnitte	Rohrlänge x [m] aus Gleichung (17)	Rohrlänge x [m] aus Gleichung (22)
0,01	15	1,600	1,598
0,03	5	1,610	1,602
0,05	3	1,635	1,622

Hiernach führt Gleichung (17) selbst bei Unterteilung der Rohrlänge in nur drei Teile schon zu einer guten Annäherung. Wir haben aber durchweg nach Gleichung (22) gerechnet, und zwar, um den Verlauf von y_H auch für kleine Werte von x schon zuverlässig zu erhalten, mit einer größeren Anzahl von Abschnitten (5 bis 25). Hieraus wurde dann die Wärmestromdichte q als Funktion von x nach Gleichung 9 und für die Rohrlänge l der Mittelwert: $q_D = \frac{1}{l}\int_{x=0}^{x=l} q\,dx$ berechnet.

5. Numerische Auswertung für sehr dünne Wasserhaut.

Für sehr kleine Werte y_H kann die Funktion $\Phi(y_H)$ durch Weglassen des Gliedes mit y_H^5 vereinfacht werden, und man erhält durch Integration von Gleichung (12)

$$\frac{A}{2B}\frac{\lambda(\vartheta_s - \vartheta_R)}{\gamma r}x = \sqrt{\frac{A}{2}}\,\mathfrak{Ar\,Sin}\left[\sqrt{2A}\,y_H^2 + \frac{D}{6}y_H^2\right]\sqrt{1 + 2A\,y_H^2} - \left(\sqrt{1 + 2A\,y_H^2} - 1\right)\left(\frac{1}{y_H} + \frac{D}{6A}\right). \qquad (23)$$

Zum Vergleich wurde für ein Rohr von 0,04 m Durchmesser und $\vartheta_s - \vartheta_R = 1\,^0$C mit den Gleichungen (17), (22) und (23) die Tabelle II berechnet.

Tabelle II.

Vergleich verschiedener Rechenverfahren.

Wasserhautdicke y_H [mm]	Eintrittsgeschwindigkeit w_{D1} [m/s]	Rohrlänge x [mm] aus Differenzenrechnung nach Gleichung (17)	Differenzenrechnung nach Gleichung (22)	Näherungsrechnung nach Gleichung (23)
0,01	80	41	37	39
0,02	80	293	286	287
0,02	40	78	76	78
0,03	40	260	257	271
0,055	40	1564	1559	1718

Die Übereinstimmung der einzelnen Werte ist gut bis auf den Wert 1718 nach Gleichung (23), dessen Abweichung von den nach Gleichung (17) und (22) berechneten Werten auf die Vernachlässigung des Gliedes mit y_H^5 zurückzuführen ist.

V. Vergleich der Versuchsergebnisse mit der erweiterten Nusseltschen Theorie.

In Abb. 14 und 15 sind die nach der erweiterten Wasserhauttheorie berechneten Kurven gestrichelt eingetragen. Sie führen zwar durchweg zu einigermaßen richtigen Werten des Wärmeüberganges q_D, haben aber im Gegensatz zu dem annähernd linear strahlenförmigen Verlauf der Versuchskurvenbüschel parabelartige Form[2]).

Im einzelnen zeigt der Vergleich, daß bei großen Werten von $\vartheta_s - \vartheta_R$ durchweg ein besserer Wärmeübergang beobachtet wurde, als die Nusseltsche Theorie ergibt. Dies rührt offenbar zum Teil von Tropfenkondensation am Anfang der Kühlstrecke her. Dabei bildet sich mehr

1) Da im Fall der Wasserhaut für $x = 0$ auch $y_H = 0$ und $\frac{dx}{dy_H} = 0$ ist, somit im Schema $x_0 = 0$ und $\Delta x_0 = 0$ zu setzen wäre, kann man Gleichung (17) auch nach der obigen allgemeinen Rechenregel ableiten.

2) Vgl. auch M. Jakob, S. Erk u. H. Eck, a. a. O., Abb. 12 und 13.

Wasser als bei Hautkondensation; dieses läuft am Ende der Kühlstrecke in eine dickere Wasserhaut zusammen, so daß hier weniger Wärme übergeht als nach der Theorie; doch überwiegt die verstärkte Kondensation im ersten Teil des Rohres. In der Tat ist aus Abb. 11 ersichtlich, daß q_x nach der Messung im ersten Teil der Rohrstrecke höher liegt als nach der Theorie, im zweiten Teil tiefer. Bei den höchsten von uns benutzten Dampfgeschwindigkeiten wird auch Turbulenz der Wasserhaut zur Erhöhung von q_D beitragen, worauf vor kurzem verschiedene amerikanische Forscher hingewiesen haben. Die hierbei maßgebende Reynoldssche Zahl $Re = \frac{u_m \cdot 4 y_H}{\eta/\gamma}$ betrug bei uns im Höchstfall (Sattdampf, $w_{D_1} = 80$ m/s, $\vartheta_s - \vartheta_R = 25°$, $y_H = 0{,}12 \cdot 10^{-3}$ m am Ende des Rohres, $u_m = 1{,}47$ m/s ebenda) etwa 2300, war also zweifellos höher als die Reynoldssche kritische Zahl, die nach Kirkbride etwa bei 1500, für strömenden Dampf aber vermutlich noch tiefer liegt[1]).

Für ruhenden Dampf hat Kirkbride den Einfluß der Turbulenz durch eine empirische Formel dargestellt, wonach die Wärmeübergangszahlen bei Turbulenz und Schichtströmung der Wasserhaut sich zueinander wie $0{,}00518\, Re^{11/15} : 1$ verhalten sollen[2]). Für $Re = 2300$ ergäbe sich hiermit ein um 51 Prozent höherer Wärmeübergang als nach Nusselts Theorie der laminaren Wasserhaut. Ein unmittelbarer Vergleich mit unseren Meßergebnissen ist nicht möglich, weil $Re = 2300$ nur für das Ende des Rohres gilt[3]), aber der Größenordnung nach ist der Unterschied unserer Werte von q_D gegenüber den theoretischen Kurven wohl zu erklären.

Für kleine Werte von $\vartheta_s - \vartheta_R$ ist bei Sattdampf q_D nach der Messung kleiner als nach der Theorie, besonders bei der großen Eintrittsgeschwindigkeit $w_{D1} = 80$ m/s. Es liegt nahe, an Unterkühlung des Dampfes zu denken, die schon Nusselt zur Erklärung der Versuchsergebnisse Holmboes herangezogen hat[4]). Bei $\vartheta_s - \vartheta_R = 5°$ wäre z. B. nach der Theorie $q_D = 78000$ kcal/m²h; nach der Messung dagegen $q_D = 59000$. Der letztere Betrag könnte aber, wie die Berechnung des Verlaufes der Wasserhaut zeigt, auf etwa zwei Drittel der Rohrlänge frei werden; das erste Drittel der Rohrstrecke könnte somit völlig trocken bleiben, wobei weit weniger Wärme an die Wand überginge, als der Dampf im Unterkühlungszustand abgeben kann, ehe er an der Wilson-Grenzlinie der Unterkühlung kondensieren muß. Durch die Unterkühlung kann man also in der Tat unsere Versuchsergebnisse für kleine Werte von $\vartheta_s - \vartheta_R$ erklären. Daß das erste Stück eines Rohres trocken bleiben könne, hat übrigens schon Claassen vermutet, freilich vor allem bei überhitztem Dampf[1]). Wir haben dagegen diesen Effekt bei Heißdampf nicht mit Sicherheit beobachten können. Doch reicht unsere Versuchsgenauigkeit im Gebiet schwacher Kühlung, wie aus dem Vergleich der Versuchspunkte der Reihen II und III in Abb. 12 und 13 hervorgeht, zur Entscheidung dieser Frage nicht aus. Leider gilt dies zunächst auch für unsere Kalorimetrie der Kühlwasserströmung bei schwacher Kühlung. Die genauere Erforschung dieses Gebietes behalten wir uns für unsere nächste Versuchsreihe vor.

VI. Praktische Schlußfolgerungen.

Die Strahlenform der Kurvenbüschel in Abb. 14 und 15, welche die Versuchsergebnisse besser wiedergeben als die Kurven der erweiterten Nusseltschen Theorie, legt den Versuch nahe, den Wärmeübergang beim Kondensieren von Wasserdampf durch einfache empirische Formeln darzustellen. Als solche empfehlen wir für Sattdampf

$$q_D = (3400 + 100 w_{D1})(\vartheta_s - \vartheta_{Rm}) \left(\frac{1{,}21}{l}\right)^n, \quad (24)$$

für Heißdampf

$$q_D = (3500 + 51 w_{D1})(\vartheta_s - \vartheta_{Rm} + 5{,}3) \left(\frac{1{,}21}{l}\right)^n, \quad (25)$$

wobei n aus Abb. 18 zu entnehmen ist; meistens genügt es, $n = \frac{1}{3}$ einzusetzen.

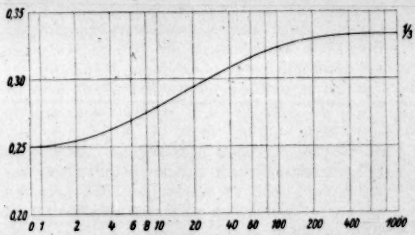


Abb. 18. Exponent n der Gleichungen (24) und (25).

1) Vgl. M. Jakob, Chemische Apparatur **21**, 161, 1934.

2) Dies folgt ohne weiteres durch den Vergleich von Gleichung (4) und (5) bei M. Jakob, a. a. O.

3) Im Mittel ist y_H kleiner als am Rohrende; dafür ist aber an der Grenze zwischen Dampf und laminar strömender Wasserhaut $u \approx 2\, u_m$. Daß $u_m = 1{,}47$ m/s nicht für ruhenden Dampf gilt, stört wohl weniger; man müßte sich etwa vorstellen, daß diese mittlere Geschwindigkeit unter der Wirkung einer viel stärkeren Gravitation als der Erdschwere erzielt würde.

4) W. Nusselt, Forschungsarb. a. d. Geb. d. Ingenieurwes. **300**, 15, 1928 (auf S. 23).

1) H. Claassen, VDI.-Zeitschr. **77**, 1141, 1933.

Wie aus Abb. 12 und 13 hervorgeht, geben die Gleichungen (24) und (25) unsere Versuchswerte befriedigend wieder. Unsere Versuche beziehen sich aber nur auf einen Rohrdurchmesser (40 mm) und eine Rohrlänge (1,21 m).

Der Rohrdurchmesser könnte das Ergebnis insofern beeinflussen, als die Dampfgeschwindigkeit w_D bei gleichem Eintrittswert w_{D1} in einem engen Rohr wegen des kleineren Verhältnisses vom Querschnitt zum Umfang schneller abnimmt als in einem weiten. Nach unserem in Abschnitt IV dargelegten Differenzenrechnungsverfahren haben wir ermittelt, daß bei Sattdampf, $w_{D1} = 40$ m/s und $\vartheta_s - \vartheta_E = 1°$ in unserem Versuchsrohr von 40 mm lichter Weite etwa 2 Prozent mehr kondensiert werden als bei einem 20 mm weiten Rohr und etwa 1 Prozent weniger als bei einem 80 mm weiten Rohr. Es ist anzunehmen, daß der Durchmessereinfluß auch in anderen Fällen in den Grenzen unserer Versuchsgenauigkeit bleibt.

Der Einfluß der Rohrlänge l dagegen ist beträchtlich. Wir haben diese entsprechend der einfachen Nusseltschen Theorie in unsere empirischen Gleichungen eingeführt. Nusselt hat eine verwickelte Beziehung zwischen der mittleren Wärmeübergangszahl α_m und der Rohrlänge l in Form einer Zahlentafel wiedergegeben[1]), aus der hervorgeht, daß α_m proportional l^n ist und aus der wir n als Funktion von

$$\sqrt[4]{\frac{w_{Dm}^2 \gamma_{Dm}}{\frac{l_1 + l_2}{2} (\vartheta_s - \vartheta_{Rm})}}$$

berechnet haben (Abb. 18). Hierin bedeuten l_1 und l_2 zwei zu vergleichende Rohrlängen, innerhalb deren der Dampf mit der gleichen mittleren Geschwindigkeit w_{Dm} und der gleichen Dichte γ_{Dm} strömt. n liegt hiernach zwischen $^1/_3$ und $^1/_4$. Andererseits konnten wir aus zehn Versuchen, bei denen wir die Temperaturzunahme des Kühlwassers längs der Versuchsstrecke gemessen haben, die Abhängigkeit des Wärmeüberganges von der Kühlstrecke l berechnen, freilich nur für $l \leqq 1{,}21$ m und in einem Gebiet, in welchem die Kurve in Abb. 18 zu $n \approx 0{,}33$ führt. Unsere Messungen ergaben zwar im Mittel $n \approx 0{,}38$, jedoch mit so großer Streuung der Einzelwerte, daß wir empfehlen, in unserer empirischen Formel n nach Abb. 18 einzusetzen. Wir behalten uns vor, auch hierüber noch genauere Messungen durchzuführen.

Schließlich sei nochmals betont, daß unsere empirischen Gleichungen sich auf reine und glatte Flächen und den in der Praxis offenbar häufigsten und wichtigsten Fall von überwiegender Hautkondensation beziehen, daß aber immerhin ein oft nicht zu vermeidender geringer Anteil von Tropfenkondensation innerhalb der Genauigkeitsgrenzen ebenso mitberücksichtigt ist wie der Einfluß der Turbulenz der Wasserhaut bei großen Dampfgeschwindigkeiten; gerade durch diese Nebeneinflüsse scheint die Strahlenform der Kurvenbüschel in Abb. 14 und 15 zustande zu kommen. Bei Extrapolation der Gleichungen (24) und (25) über unsere Versuchsgrenzen hinaus ist Vorsicht geboten; insbesondere ergeben sie für Dampfeintrittsgeschwindigkeiten von weniger als 10 m/s vermutlich zu kleine Werte des Wärmeüberganges; in diesem Gebiet ist der einfachen Nusseltschen Theorie für ruhenden Dampf der Vorzug zu geben. Wir hoffen, daß aber auch mit diesen Beschränkungen unsere Formeln für die Vorausberechnung von Kondensations- und Verdampferanlagen von Nutzen sein werden.

VII. Zusammenfassung.

Mit verbesserter Kühleinrichtung und Thermometrie wurden früher beschriebene Messungen des Wärmeüberganges beim Kondensieren schnell strömenden Dampfes in einem 40 mm weiten und 1210 mm langen, senkrechten Rohr zweimal (in den Winterhalbjahren 1932/33 und 1933/34) wiederholt und auf kleinere Dampfeintrittsgeschwindigkeiten (bei Heißdampf bis herab zu 10 m/s, bei Sattdampf bis herab zu 4 m/s) ausgedehnt. Die Messungen, die sämtlich bei geringem Überdruck ausgeführt wurden, ergaben die gleichen Gesetzmäßigkeiten, zum Teil aber kleineren Wärmeübergang als die früheren.

Ferner wurde bei einer Reihe von Versuchen der Verlauf des Wärmeüberganges längs der Kühlstrecke und damit der bei der Kondensation besonders wichtige Einfluß der Anlaufstrecke wohl erstmalig experimentell festgestellt.

Zum einwandfreien Vergleich der Versuchsergebnisse mit Nusselts Wasserhauttheorie wurde diese auf den vorliegenden Fall erweitert, daß die Dampfgeschwindigkeit längs des Rohres infolge der Kondensation abnimmt. Die erweiterte Theorie stellt zwar den Einfluß von Kühlung und Dampfgeschwindigkeit qualitativ richtig dar, weicht jedoch im einzelnen beträchtlich von der Theorie ab, was auf Unterkühlung des Dampfes, Turbulenz der Wasserhaut und partielle Tropfenkondensation zurückzuführen ist.

Durch einfache empirische Gleichungen gelang eine praktisch genügende Darstellung der Versuchsergebnisse und ihre Übertragung auf andere Längen und Durchmesser der Rohre.

(Eingegangen 14. Dezember 1934.)

1) W. Nusselt, VDI-Zeitschr. **60**, 1916, 541 u. 569. (Zahlentafel 4).

Interferometrische Messungen mit Röntgenstrahlen am Chlor, Methan und Trimethylamin.

Von H. Richter[1]).

I. Einleitung.

Seit einigen Jahren hat man mit Erfolg daran gearbeitet, mittels röntgeninterferometrischer Untersuchungen Aufschluß über die Struktur des Einzelmoleküls zu erhalten. Bei der Diskussion der Intensitätskurve ist es notwendig, die Streufunktion des Einzelatoms genauer zu kennen und insbesondere auch den Einfluß der Bindungselektronen auf die Streuung zu berücksichtigen. Für die Atomstreuung gibt es zwei Stufen der Annäherung. Die erste rührt von Thomas-Fermi her, und die zweite, die eine bessere Näherung darstellt, stammt von Hartree[2]). Es ergibt sich somit die Aufgabe, zu untersuchen, ob die Hartreesche Näherung tatsächlich der Wirklichkeit besser entspricht.

Für diesen Zweck schien das Chlor (Cl_2) ein sehr geeigneter Stoff zu sein, da hier die Voraussetzungen der Theorie recht gut erfüllt sind, und da man insbesondere die Cl-Atome mit Kugelsymmetrie aneinandersetzen und die für freie Atome berechnete Streufunktion ψ verwenden kann. Diese Näherung ist sicher nicht mehr zulässig, wenn die Bindungselektronen dem Kern so nahe kommen, daß ihr Streubeitrag von wesentlichem Einfluß auf die Gesamtstreuung wird. Ein solcher Fall liegt dann vor, wenn das Molekül von leichten Atomen gebildet wird wie beispielsweise beim Methan (CH_4). Hier sind von den 10 Elektronen 8 Bindungselektronen, so daß die Dissymmetrien, welche die chemische Bindung in der Verteilung der Elektronen zur Folge hat, sicherlich von wesentlichem Einfluß auf die Gesamtstreuung sind. Dieses Molekül würde daher besonders genau und sorgfältig untersucht, zumal erst damit eine genaue Analyse organischer Molekülstrukturen möglich wird.

Als Anwendung dieser Formfaktorstudien wurde die Streuung am Trimethylamin ($(CH_3)_3N$) beobachtet, um aus dessen Streubild Aufschluß über den geometrischen Bau des Moleküls zu erhalten.

II. Theoretische Grundlagen.

Unter der Annahme, daß jedes Molekül aus einem Gerüst von Atomen besteht, deren Gesamtladung Z jeweils auf einen einzigen Punkt konzentriert sei, erhält man nach Debye (1) auf Grund des Interferenzprinzipes für die Streuintensität den Ausdruck:

$$I_{\text{koh}} = K^2 \sum\sum Z_i Z_j \frac{\sin x_{ij}}{x_{i,j}}$$

mit:

$$x_{i,j} = 4\pi l_{i,j} \frac{\sin \frac{\vartheta}{2}}{\lambda}.$$

Hierin bedeutet: $l_{i,j}$ den Abstand des i-ten Atoms vom j-ten Atom, λ die Wellenlänge der benutzten Strahlung, Z_i, Z_j die Ordnungszahlen der betreffenden Atome und K^2 eine Zusammenfassung von Größen, die später noch diskutiert werden.

Da die Atomdimensionen von der Größenordnung der benutzten Wellenlänge sind, hat man keinen Grund, die Atome als streuende Zentren von vernachlässigbarer Größe zu betrachten. In unserer obigen Streuformel haben wir also noch der endlichen Ausdehnung des Atoms Rechnung zu tragen. Der elektronische Aufbau des Atoms gibt nämlich zu Interferenzen Veranlassung, die von Streuwellen der einzelnen Elektronen bzw. Ladungselementen des Atoms herrühren. Die Größe des Amplitudenfaktors ψ ergibt sich bei zentrisch-symmetrischer Verteilung der Elektronen als eindeutige Funktion der Ladungsverteilung $\nu(r)$ im Atom. Die Interferenztheorie der Streuung liefert dafür den Ausdruck:

$$\psi = Z \int_0^\infty \nu(r)\, 4\pi r^2 \frac{\sin ksr}{ksr}\, dr,$$

wenn r den Abstand der Ladungselemente vom Atomkern mit der Ordnungszahl Z bedeutet.

Eine wellenmechanische Elektronenverteilung haben zuerst Thomas (2) und Fermi (3), unabhängig voneinander, durch statistische Behandlung der Atomelektronen als entartetes Elektronengas gegeben. Sie gelangen dabei zu einer Funktion, die bei Einführung eines charakteristischen Atomradius a die Ladungsverteilung aller Atome zugleich aus einer Standardkurve finden läßt. Mit dieser Funktion erhält man für die Streuamplitude:

$$\psi = Z \frac{1}{\mu} \int_0^\infty \frac{\varphi(x)^{3/2}}{x^{1/2}} \sin(\mu, x)\, dx = Z\Phi(\mu),$$

dabei ist $\varphi(x)$ das Potential, in Einheiten $V_0^e = \frac{Ze}{a}$ gemessen,

$$a = \frac{0{,}47}{Z^{1/3}} \text{Å}, \quad \mu = k \cdot s \cdot a$$

und

$$x = \frac{r}{a}.$$

Es zeigt sich also, daß unsere Amplitudenfaktoren ψ_i, ψ_j nur noch vom Verhältnis $\frac{\sin \vartheta/2}{\lambda}$ und Z

1) Gekürzte Leipziger Dissertation.

2) Eine Zwischenstellung nimmt eine Durchrechnung von Pauling und Sherman ein.

abhängen. Die oben gegebene Doppelsummenformel berechnet sich jetzt zu:

$$I_{koh} = K^2 \sum_i \sum_j Z_i Z_j \Phi(\mu_i) \cdot \Phi(\mu_j) \frac{\sin x_{ij}}{x_{i,j}}.$$

Diese Thomas-Fermi-Funktion, die von Debye (4) für Röntgenstreuung an Gasen eingehender diskutiert worden ist, liegt zum Teil den Streukurven dieser Arbeit zugrunde.

Die von Hartree (5) angegebene wellenmechanische Nährungsmethode des „self-consistent field" zur Berechnung der Elektronenverteilung berücksichtigt noch die Einzelheiten der verschiedenen Elektronenschalen. Dabei werden die Beiträge der einzelnen Schalen jedesmal für sich berechnet. Diese Methode liefert keine allgemeinen Werte für ψ, sondern macht für jedes einzelne Atom die Berechnung notwendig; trotzdem ist uns auch hier das Resultat der Atomstreuung für eine ganze Reihe von Atomen in Tabellenform[1]) zugänglich.

Neben der kohärenten Strahlung enthält die Streustrahlung noch einen inkohärenten Anteil, der sich additiv aus den inkohärenten Streuwerten $Z_i S_i$ der einzelnen Atome zusammensetzt. Die Größe S ist dabei auf Grund der Heisenbergschen (7) Annäherung, welche die Fermi-Verteilung zur Voraussetzung hat, und der von Bewilogua (8) gegebenen Tabelle in ihrer Abhängigkeit von $\frac{\sin \vartheta/2}{\lambda}$ leicht zu berechnen.

Damit ist es möglich, die Gesamtstrahlung eines Moleküls mit den Atomen $1, 2, 3 \ldots i, j \ldots n$, von denen jedes durch die Ordnungszahl Z_i, durch die kohärente Streuamplitude ψ_i und durch die inkohärente Streuintensität[2]) G_i charakterisiert sei, anzugeben. Die totale Streustrahlung im großen Abstande R und unter dem Winkel ϑ ist dann gegeben durch:

$$I_{tot} = \frac{I_0}{R^2} \frac{e^4}{m^2 c^4} \frac{1 + \cos^2 \vartheta}{2} \left[\sum_i \sum_j Z_i Z_j \Phi_i \Phi_j \frac{\sin x_{i,j}}{x_{ij}} + \sum_i Z_i S_i(v) \right],$$

wobei der Ausdruck vor der Klammer die früher als K^2 bezeichnete Größe darstellt, und e, m und c die Elektronenladung, die Elektronenmasse und die Lichtgeschwindigkeit bedeuten.

III. Versuchsanordnung und technische Einzelheiten.

Als Strahlenquelle diente ein Ionenrohr Haddingscher Bauart mit auswechselbarer Antikathode. Die hier ausgewerteten Aufnahmen wurden im allgemeinen mit *Cu*-Strahlung ($\lambda = 1{,}54$ Å) und *Mo*-Strahlung ($\lambda = 0{,}709$ Å) gemacht. Die Aufnahmen mit *Cu*-Strahlung erfolgten bei einer Scheitelspannung[3]) von etwa 24 kV und einer Belastung von 15—20 mA und die bei Verwendung von *Mo*-Strahlen bei einer Scheitelspannung von etwa 40 kV und 15—20 mA Belastung. Durch Filterung der *Cu*-Strahlung mittels einer *Ni*-Folie von 10 μ Dicke und der *Mo*-Strahlung mit einer 70 μ dicken *Zr*-Folie wurde die Monochromasie der Primärstrahlung erreicht; allerdings muß man auch hier noch mit einem kleinen Zusatz von Strahlung unerwünschter Wellenlänge rechnen.

Das Arbeiten mit *Mo*-Strahlung wird durch die große Durchdringungsfähigkeit dieser Strahlen sehr erschwert. Deshalb wurde die ganze Metallapparatur in einen allseitig zu schließenden Bleikasten gesetzt, um auf diese Weise jede fremde Strahlung restlos fernzuhalten. Erst jetzt blieben bei den Kontrollaufnahmen, die mit Wasserstoff und Luft gemacht wurden, da deren Streukurven (10, 11) genau bekannt sind, die störenden Schwärzungen aus, so daß es dadurch möglich wurde, auch mit *Mo*-Strahlen genaue Intensitätsmessungen zu erhalten.

Da sich mit einfacher Filterung, wie Thibaud und Trillat (12) beobachteten, niemals eine bestimmte Wellenlänge aussondern läßt, wurde im Falle des CH_4, wo volle Reinheit in der Natur der Strahlung erforderlich war, durch Dazwischenschalten eines *NaCl*-Kristalls in Reflexionsstellung für die CuK_α-Linie eine streng monochromatische Strahlung gewonnen. Dabei wurden Spannung und Stromstärke nach den Erfahrungen von v. d. Grinten (13) gewählt.

Die experimentelle Anordnung war im wesentlichen dieselbe, wie sie Bewilogua (14) zu seinen Messungen benutzt hatte. Wegen der großen chemischen Aktivität des Cl_2 wurde allerdings die von ihm verwandte Metallapparatur so abgeändert, daß das zu untersuchende Cl_2-Gas nicht direkt mit Metallen in Berührung treten konnte. Das Gas mußte also in eine Zelle eingeschlossen werden. Für den Bau einer solchen Gaskammer kamen dabei nur solche Stoffe in Frage, die vom Cl_2 nicht angegriffen werden und die selbst keine merkliche Sekundärstrahlung liefern. Nach längerem Suchen erwies sich „Gebe" (Hartpapier) als ein sehr geeigneter Stoff[4]). Die Zelle hatte eine quaderähnliche Gestalt und wurde mit „Perna", einer Cl_2-dichten und Cl_2-beständigen Substanz, ausgegossen (vgl. Fig. 1). Die Zu- wie Abfuhr des Cl_2-Gases erfolgte durch zwei Glasrohre, die seitlich mit Perna gasdicht angebracht waren. Die an der vorderen und an der

1) Tabellen über Atomformfaktoren, die sowohl die Ergebnisse der Hartreeschen wie der Thomas-Fermischen Methode enthalten, haben James und Brindley (6) zusammengestellt.

2) Wo in Analogie zur kohärenten Streuamplitude $\psi_i = Z_i \Phi_i$ für die inkohärente Streuintensität $G_i = Z_i S_i$ gesetzt wurde.

3) Die Spannungen wurden mit Hilfe eines statischen Voltmeters nach Starke-Schroeder (9), zum Teil im Vergleich mit der Kugelfunkenstrecke, gemessen.

4) Weitere brauchbare Zellen wären die aus Quarz und Glas, wie sie später von James (15) und von v. d. Grinten (13) verwandt und näher beschrieben wurden; nur würde in beiden Fällen Zellophan als Fenster der geringen Absorption wegen zu empfehlen sein.

Bodenfläche befindlichen Öffnungen wurden mit Zellophan von 27 μ Dicke überklebt. Das Äußere der Zelle, ausgenommen die beiden Zellophanfenster, wurde dann noch mit Schellack überstrichen. Eine so gebaute Zelle erwies sich bei mehr

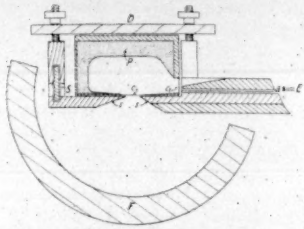


Fig. 1. Chlorbeständige Streukammer.

als 60stündiger Betriebszeit als absolut gasdicht und völlig unverändert. Für die Messungen wurde die Gaszelle, wie die Fig. 2 erkennen läßt, direkt hinter dem Blendengang a der Metallapparatur durch Aufschrauben eines Deckels D fest eingesetzt. Die einfallende Röntgenstrahlung E wird zunächst durch das Blendensystem a nahezu parallel gemacht, trifft dann durch das vordere Zellophanfenster c_1 der Zelle fast ungeschwächt das zu untersuchende Cl_2-Gas und wird schließlich nach Passieren des Gasraumes in der hinteren Wand der Zelle zum großen Teile absorbiert. Ein Bruchteil geht dabei noch hindurch, um sich im Metallschieber S totzulaufen. Entfernt man den Metallschieber, so erhält man in kurzer Zeit auf dem Film F eine starke Schwärzung, wodurch für die Bestimmung der Streuwinkel ein bequemer Bezugspunkt (Nullpunkt) gegeben ist. Die Streustrahlung des Gases gelangt durch das untere Zellophanfenster c_2 der Zelle und durch den Spalt der Schneiden s, s auf den darunter kreisförmig gelegenen Film, dessen Mittelpunkt das Zentrum des Fensters ist. Die ganze Anordnung ist so konstruiert, daß nicht irgendwelche Streustrahlung von den Wänden der Blende und der Gaszelle auf den Film gelangen kann.

Da bei kleinen Winkeln die langen Wege der Streustrahlung im Sekundärfenster der Gaszelle

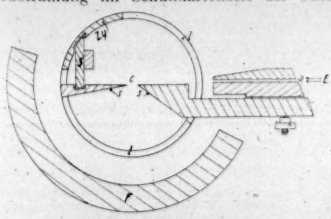


Fig. 2. Verbesserte Streukammer[1]) (ohne Absorptionskorrektur).

eine starke Absorption bedingen und dadurch infolge der nicht immer leicht ausführbaren Korrektur einen größeren experimentellen Fehler zur Folge haben, wurde nach dem Prinzip von v. d. Grinten eine Kammer gebaut, bei der die gestreute Strahlung bei allen Winkeln das Fenster des Gasraumes senkrecht durchläuft. In Fig. 2 ist die neue Streukammer im Längsschnitt dargestellt. Während früher die Gaszelle zwischen Blendensystem a und Schieber S auf die Schneiden s, s des Sekundärfensters c aufgesetzt wurde, ist jetzt der Gasraum durch einen Metallzylinder Zy begrenzt, der das Fenster und den Schieber umschließt und dessen Achse in der Fensterebene senkrecht zum Primärstrahl durch den Mittelpunkt des Fensters geht. An den Stellen, wo die Streustrahlung durch den Zylinder treten soll, ist ein kreisförmiger Streifen l ausgespart und statt dessen Zellophan gasdicht eingeklebt. Um eventuelle Metalltertiärstrahlung zu verhindern, wurde auch oberhalb des Fensters aus dem Metallzylinder ein kreisförmiger Streifen l herausgenommen und dafür ebenfalls Zellophan gasdicht eingesetzt.

Mit diesen beiden Apparaturen wurden folgende Gase untersucht: Chlor, Methan und Trimethylamin. Das Cl_2 wurde aus MnO_2 und konzentrierter HCl hergestellt, das CH_4[1]) einer Stahlbombe entnommen, die, wie die Analyse zeigte, das Gas in sehr großer Reinheit lieferte und das $(CH_3)_3N$ aus einer 30prozentigen wässerigen Lösung von Kahlbaum durch gelindes Erwärmen ausgetrieben. Das Waschen und Trocknen der Gase erfolgte mit den üblichen Mitteln.

IV. Auswertung der Aufnahmen.

Die Aufnahmen wurden mit einem Zeiß-Registrierphotometer photometriert, auf Intensitäten umgerechnet und auf Polarisation und Absorption im Sekundärfenster und im Gas korrigiert. Eine ausführliche Darstellung des Auswertungsverfahrens findet sich bei Bewilogua (14).

Die Absorption im Zellophan mußte photographisch-photometrisch bestimmt werden, da es ohne genaue Kenntnis der chemischen Konstitution des Zellophans schwierig war, seinen Schwächungskoeffizienten rechnerisch auch nur annähernd zu ermitteln. Zur Kontrolle dieser Absorptionsbestimmungen wurde mit dem Zellophan zugleich die Absorption an einigen bereits von Jönsson (16) untersuchten Stoffen gemessen. Da für diese Stoffe mit Jönsson gute Übereinstimmung besteht, ist man berechtigt, anzunehmen, daß auch der von uns für Zellophan gefundene Schwächungskoeffizient als hinreichend genau anzusehen ist. Gleichzeitig wurde auch der Absorptionskoeffizient für Glimmer bestimmt, da der Glimmer in letzter Zeit im Institut des öfteren als Fenster praktische Verwendung gefunden hatte. Es ergaben sich dabei folgende Werte[2]), die Mittelwerte einer Reihe von Messungen sind:

	Zellophan	Glimmer
CuK_α-Strahlung:	$\mu = 10{,}0\ \mathrm{cm}^{-1}$,	$\mu = 100-120\ \mathrm{cm}^{-1}$,
MoK_α-Strahlung:	$\mu = 1{,}5\ \mathrm{cm}^{-1}$,	$\mu = 12-14\ \mathrm{cm}^{-1}$.

1) Wir sind der Gesellschaft für Lindes Eismaschinenwerk, Höllriegelskreuth, für die mehrfache Überlassung größerer Mengen reinsten CH_4 zu großem Dank verpflichtet.

2) Auch beim Glimmer wurden zur Absorptionsbestimmung verschiedene Stücke benutzt, und dabei zeigte sich, daß der Schwächungskoeffizient des Glimmers sich nicht auf eine bestimmte Zahl festlegen ließ, sondern — wahrscheinlich auf Grund seiner verschiedenen chemischen Konstitution — zwischen den oben angegebenen Zahlenwerten variierte.

1) Die hier abgebildete Kammer wurde für leichte Gase gebaut; für Chlor wären noch einige Abänderungen nötig.

Eine nicht unerhebliche Fälschung der experimentellen Streukurve kann die Absorption im Gasraum besonders bei schweren Gasen und großen Winkeln zur Folge haben. Wie die Rechnung zeigt, kann die Absorption im Cl_2 bei Benutzung von *Mo*-Strahlen unberücksichtigt bleiben im Gegensatz zur *Cu*-Strahlung, wo sie schon ganz beträchtliche Werte erlangt.

Für die erste Streukammer ergibt sich nach Bewilogua (14), wenn man die nach Jönsson berechneten Werte:

CuK_α-Strahlung: $\mu = 0{,}32\ \mathrm{cm}^{-1}$,
MoK_α-Strahlung: $\mu = 0{,}05\ \mathrm{cm}^{-1}$

benutzt, und $a_0 = 1{,}1$ cm und $d = 0{,}16$ cm ist, die Absorption im Cl_2 zu:

$$\left(\frac{I_{70}}{I_{20}}\right)_{CuK_\alpha} = 0{,}97, \quad \left(\frac{I_{120}}{I_{20}}\right)_{CuK_\alpha} = 0{,}92, \quad \left(\frac{I_{120}}{I_{20}}\right)_{MoK_\alpha} = 0{,}98.$$

Eine Korrektur auf Gasabsorption ist also nur im Falle der *Cu*-Strahlung notwendig. Beim CH_4 und $(CH_3)_3N$ konnte bei beiden Strahlungen von einer Berücksichtigung der Absorption im Gas infolge der geringen Schwächungskoeffizienten für *C* und *N* abgesehen werden.

Um die von der Primärstrahlung angeregte Eigenstrahlung der untersuchten Gase wegzufiltern, wurde beim Cl_2 auf die Schneiden der Metallapparatur eine *Ni*-Folie von 5 μ Dicke aufgeklebt. Diese Folie nahm mehr als 98 Proz. der Cl_2-Eigenstrahlung weg, allerdings auch gegen 19 Proz. der CuK_α-Strahlung. Die restliche Cl_2-Eigenstrahlung wurde noch zum größeren Teile durch das Cl_2 selbst, durch das Zellophanfenster und durch den Luftweg bis zum Film fortgenommen. Die Cl_2-Aufnahmen wurden daher zweimal auf Absorption im Fenster korrigiert: einmal auf Absorption im Zellophan und das andere Mal auf Absorption in der *Ni*-Folie.

Beim CH_4 und $(CH_3)_3N$ konnte auf der Sekundärseite jedes Filter fortbleiben, da die Eigenstrahlung von *C* und *N* so weich ist, daß sie bereits vom Zellophanfenster bzw. vom Luftweg völlig weggenommen wird. Hier brauchte also auf der Sekundärseite nur auf Absorption im Zellophan korrigiert zu werden.

Weitere wegen ihrer Geringfügigkeit zu vernachlässigende Korrekturen sind: die schwache Divergenz der Primärstrahlung, die dadurch bedingte Inkonstanz des streuenden Volumens, die endliche Breite des Spaltfensters (13, 14) und die Wärmebewegung der Atome im Molekül (15, 17, 18).

V. Ergebnisse.

a) Chlor.

Über die Ergebnisse der Untersuchungen am Cl_2 ist schon an dieser Stelle berichtet worden. Wir geben daher hier nur das experimentelle Resultat der Streuung am Cl_2 nochmals wieder und verweisen im übrigen auf die frühere Publikation (19).

Wie die Fig. 3 u. 4 zeigen, paßt sich die Hartreesche Näherung recht gut dem wirklichen Verlauf der Streukurve an, während die nach den Rechnungen von Thomas-Fermi doch einiges zu wünschen übrigläßt. Da auch Beobachtungen von Wollan (10) an einer Reihe von Gasen diese Überlegenheit der Hartreeschen Näherung zeigen, sollen im folgenden nur noch diese Werte für ψ benutzt werden.

b) Methan.

In der Reihe der Untersuchungen wurde das CH_4 als nächster Stoff gemessen, um an diesem einfach gebauten Molekül den Streubeitrag der *H*-Atome zu studieren.

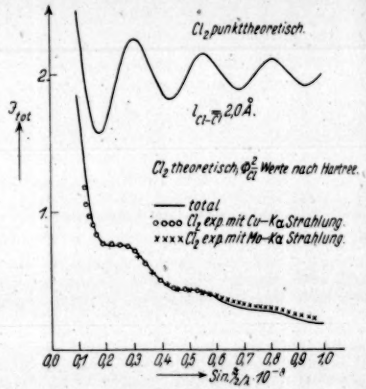


Fig. 3. Streukurve des Chlors; theoretisch nach Hartree, verglichen mit dem Experiment.

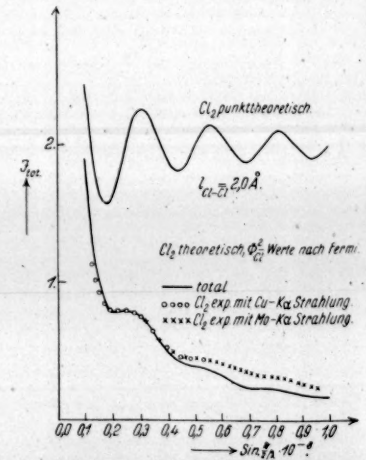


Fig. 4. Streukurve des Chlor; theoretisch nach Fermi, verglichen mit dem Experiment.

Bisher ist die Streuung der *H*-Atome in den meisten Fällen unberücksichtigt geblieben, was gewiß auch dann berechtigt erscheint, wenn das streuende Molekül nur sehr wenige *H*-Atome enthält bzw. wenn der Bindungspartner sehr viele Elektronen besitzt, so daß der Streubeitrag der *H*-Atome gering gegenüber dem Molekülrest

ist. Schon früher wurde von Bewilogua (20) und Wierl (21) darauf hingewiesen, daß unter Umständen eine Vernachlässigung der H-Atome fehlerhaft sei.

Dieses Molekül wurde daher sehr genau untersucht. Es wurden an ihm mit beiden Streukammern Messungen mit gefilterter Cu-Strahlung und mit Monochromator vorgenommen.

Dabei zeigte sich, daß der allgemeine Abfall der Streukurve dargestellt werden kann unter der von Bewilogua (20) vorgeschlagenen Annahme, daß im CH_4 die 4 H-Elektronen in die Elektronenhülle des C-Atoms mit aufgenommen sind. Wir haben demnach im CH_4 nicht 1 C-Atom mit 4 H-Atomen, sondern „1 C-Atom mit 6 + 4 Elektronen" — und einem durch die Protonen veränderten Feld — vor uns und es ist für dieses als Ganzes eine Art von Atomformfaktor[1] Φ_C zu führen.

Da im hiesigen Institut noch weitere Versuche an ähnlich einfach gebauten Molekülen mit H-Atomen im Gange sind, soll die Veröffentlichung der Meßergebnisse der Streuung am CH_4 erst nach Abschluß jener Versuche erfolgen[2]).

c) Trimethylamin.

Es wurde weiter die Streuung am $(CH_3)_3N$ beobachtet, bei deren Diskussion die Erfahrungen, die wir durch die Messungen am CH_4 gesammelt haben, in Anwendung gebracht werden konnten.

Für die Struktur des $(CH_3)_3N$-Moleküls wollen wir drei verschiedene Modelle annehmen. Bei diesen drei zu betrachtenden Molekülmodellen lassen wir den Abstand $l = N - CH_3$, der durch Kristalluntersuchungen (22) zu 1,5 Å gefunden wurde, ungeändert und variieren mit der Struktur des Moleküls lediglich den Abstand CH_3-CH_3. Im ersten Fall schreiben wir dem Molekül Tetraederstruktur zu, d. h. es sollen dabei die drei CH_3-Gruppen in den Ecken eines gleichseitigen Dreiecks: $l = CH_3 - CH_3 = 1{,}5$ Å und das N-Atom an der Spitze eines diesem Dreieck zugeordneten Tetraeders: $l = N$-$CH_3 = 1{,}5$ Å untergebracht sein. Im zweiten Fall nehmen wir an, daß das N-Atom von der Spitze des eben betrachteten Tetraeders senkrecht zur Grundfläche hinabsinke. Ist das N-Atom in den Schwerpunkt eines Tetraeders mit der Seite: $l' = CH_3$-$CH_3 = 2{,}45$ Å hinabgewandert, so bildet es mit den drei CH_3-Gruppen eine flache Pyramide mit den Seiten: $l' = CH_3$-$CH_3 = 2{,}45$ Å und $l = N$-$CH_3 = 1{,}5$ Å und mit der Höhe: $h = 0{,}73$ Å. Lassen wir das N-Atom noch weiter hinabwandern, bis es in den Schwerpunkt des gleichseitigen Dreiecks mit der Seite: $l'' = CH_3$-$CH_3 = 2{,}6$ Å auftrifft, so liegt unser dritter Fall vor, der dem $(CH_3)_3N$ eine ebene Struktur[1]) vorschreibt.

Nachdem wir uns somit eine gewisse Vorstellung über die eventuelle Form dieses Moleküls verschafft haben, berechnen wir für diese drei verschiedenen Molekülmodelle die Streuintensität, indem wir zunächst wie bisher die H-Atome nicht mit in die Rechnung einbeziehen; wobei wir also dem $(CH_3)_3N$ die vereinfachte chemische Formel: C_3N zuordnen. Als erste

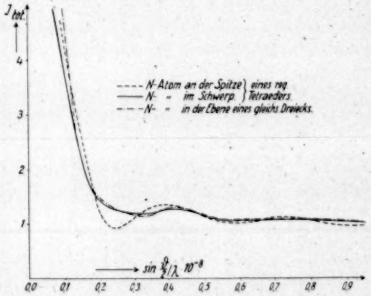


Fig. 5. Streukurve für Trimethylamin, theoretisch, ohne Berücksichtigung der Wasserstoffatome.

Näherung erhalten wir dann die in Fig. 5 gezeichneten drei Streukurven, die rechnerisch gegeben sind durch:

$$I_{tot} \approx 3\Phi_C^2\left(1 + 2\,\frac{\sin ksl^*}{ksl^*}\right) + 7\Phi_C\Phi_N\,\frac{\sin ksl}{ksl} + 1{,}36\Phi_N^2 + I_{inkoh}\,;$$

mit

$$I_{inkoh} \approx 0{,}5\,S_C(v) + 0{,}19\,S_N(v)\,,$$

wobei jeweils im ersten Summanden für l^* der entsprechende Abstand (l, l', l'') einzusetzen ist. Dabei stellt die unterbrochen gezeichnete Kurve die Streuung im Falle des regulären Tetraeders dar, die ausgezogene Kurve liefert das Streubild für den Fall, wo das N-Atom im Schwerpunkt eines im zugeordneten Tetraeders, also an der Spitze einer sehr flachen Pyramide sitzt, und die Punkt-Strich-Kurve gibt die Streuung für das ebene Gebilde wieder.

Alle drei Kurven unterscheiden sich bei großen Streuwinkeln nicht wesentlich, doch sind sie bei kleinen Winkeln merklich verschieden voneinander, so daß wir uns zur Entscheidung

1) Nach den Tabellen von James und Brindley (6) sind — in Analogie zu den Hartreeschen Berechnungen der Streuung am O^{-2} — die Werte von Φ_C und S_C zu berechnen.

2) Vgl. hierzu die Ausführungen von R. Kaiser im folgenden Artikel auf S. 98 über C_6H_6.

1) Die Existenz eines elektrischen Momentes spricht gegen die ebene Struktur; dieses Modell wurde aber trotzdem als Grenzfall ($h \to 0$) eingehender betrachtet.

der Struktur des $(CH_3)_3N$ auf diesen Bereich allein beschränken können. In diesem kritischen Gebiet zeigen alle drei Kurven einen steten Abfall, um später über je ein kleines Maximum zu einem nahezu gleichen Kurvenverlauf zusammenzufließen. Wie die Fig. 5 erkennen läßt, ist dieses Maximum am kleinsten im Falle der flachen Pyramide, für die Tetraeder- wie ebene Struktur ist das Maximum wesentlich größer; auch für Punkte oberhalb wie unterhalb dieses Schwerpunktes fällt, wie eine in diesem Gebiet durchgeführte Rechnung zeigt, dieses Maximum größer aus als für den Schwerpunkt selbst. Man sieht ferner, daß eine Entscheidung für oder gegen die Tetraederstruktur des Moleküls weniger schwer ist, daß sie aber zwischen den anderen beiden Molekülmodellen nicht ganz einfach sein wird.

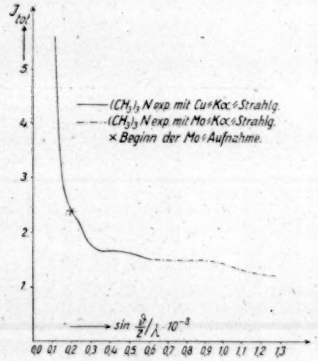


Fig. 6. Streukurve für Trimethylamin, experimentell.

Wir vergleichen nun diese drei theoretischen Streukurven mit der des Experimentes (Fig. 6). Das experimentelle Streubild wurde mittels *Cu*- und *Mo*-Strahlung gewonnen. Beide Kurven haben einen großen Bereich gemeinsam und stimmen innerhalb dessen voll und ganz miteinander überein. Wenn auch der experimentelle Kurvenverlauf im allgemeinen den Habitus der theoretischen Streukurven für die letzten beiden Fälle besitzt, so unterscheidet er sich doch wesentlich darin von ihnen, daß im Falle des Experimentes bei kleinen Streuwinkeln eine kleine Wellung auftritt, die die drei theoretischen Kurven nicht aufzuweisen vermögen. Der Grund für diese Abweichung liegt darin, daß wir in unseren Überlegungen den Streubeitrag der *H*-Atome unberücksichtigt gelassen haben. Wir wollen nun als eine weiterreichende Näherung den Einfluß der *H*-Atome in der Weise in Rechnung stellen, daß wir auch hier, genau wie beim CH_4, einen modifizierten Atomformfaktor φ_{C-3} für die CH_3-Gruppe als Ganzes einführen. Unsere

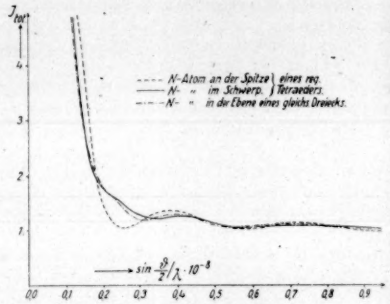


Fig. 7. Streukurve für Trimethylamin, theoretisch, mit Berücksichtigung der Wasserstoffatome.

theoretischen Streubilder sind dann gegeben durch (vgl. Fig. 7):

$$I_{\mathrm{koh}} \approx \Phi_{C-3}^2 \left(1 + 2\,\frac{\sin ksl^*}{ksl^*}\right) + 1{,}6\,\Phi_N \Phi_{C-3}\,\frac{\sin ksl}{ksl} + 0{,}2\,\Phi_N^2 + I_{\mathrm{inkoh}};$$

mit:

$$I_{\mathrm{inkoh}} \approx 0{,}11\,S_{C-3}(v) + 0{,}03\,S_N(v),$$

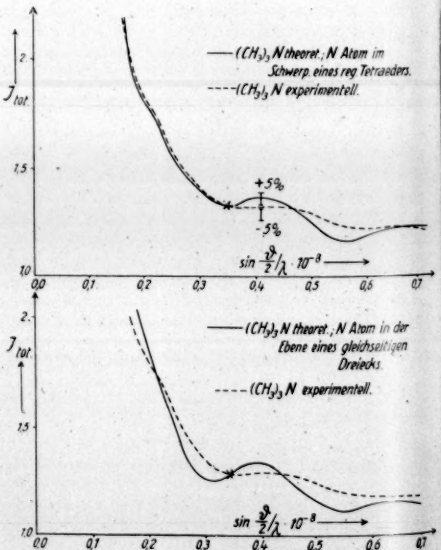


Fig. 8. Vergleich von Experiment und Theorie für Pyramide (oben) und ebenes Modell (unten).

wobei wieder für l^* im ersten Summanden die verschiedenen Abstände (l, l', l'') zu setzen sind. Von diesen drei Kurven weisen zwei, die die letzten beiden Fälle charakterisieren, den eigentümlichen kleinen Buckel des Experiments auf. Um schließlich zu einer Entscheidung zwischen den letzten beiden Molekülmodellen zu gelangen, tragen wir in Fig. 8 bei gleicher Abszisse die gestreuten Intensitäten stark vergrößert auf. Setzen wir nun Theorie und Experiment an einem charakteristischen Punkt einander gleich, so paßt sich die obere Kurve, die den Fall der flachen Pyramide beschreibt, dem experimentellen Verlauf des Streubildes recht gut an. In der Nähe des ersten Maximums liegt allerdings eine gewisse Abweichung vor, doch ist diese geringer als ± 5 Proz. Die untere Kurve aber, die für den Fall der ebenen Struktur des Moleküls gilt, vermag, wo auch immer die Gleichsetzung von Theorie und Experiment erfolgt, keinen Bereich aufzuweisen, wo eine auch nur ungefähre Übereinstimmung bezüglich der Intensitäten beider Kurven herrscht.

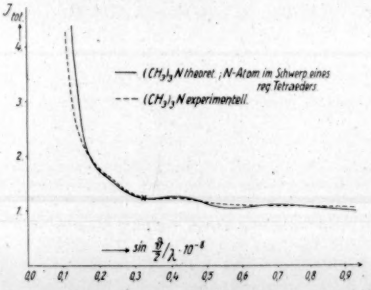


Fig. 9. Vergleich von Experiment und Theorie für das stumpfe Pyramidenmodell.

So können wir das Resultat unserer Untersuchungen am $(CH_3)_3N$ dahin zusammenfassen, daß das $(CH_3)_3N$ die räumliche Struktur einer sehr flachen Pyramide besitzt; denn auch die Tatsache, daß mit gefilterter Strahlung die Maxima oder Minima mehr oder weniger verwaschen erscheinen, und daß die Gesamtneigung eine etwas andere ist, legt die Vermutung nahe, daß bei noch besserem Experiment (Monochromator) und verbesserter Theorie die in Fig. 9 noch vorhandenen Abweichungen zwischen Theorie und Experiment zum größten Teil, wenn nicht ganz verschwinden würden.

Diese Arbeit wurde als Dissertation im Physikalischen Institut der Universität Leipzig in den Jahren 1931 bis 1934 durchgeführt. Herrn Prof. Dr. P. Debye möchte ich für die Anregung zu dieser Arbeit und sein stetes Interesse an ihrem Fortgange herzlichst danken. Auch Herrn Dr. L. Bewilogua gilt mein Dank für viele Hinweise und Ratschläge.

VI. Literaturverzeichnis.

1) P. Debye, Ann. d. Phys. **46**, 809, 1915; Nachr. der Gött. Akad. d. Wiss. 1916, I.
2) L. H. Thomas, Proc. Cambr. Phil. Soc. **23**, 542, 1927.
3) E. Fermi, Zeitschr. f. Phys. **48**, 73, 1928; Leipziger Vorträge (S. Hirzel, Leipzig 1928).
4) P. Debye, Physik. Zeitschr. **31**, 419, 1930; Zeitschr. f. Elektrochem. **36**, 612, 1930.
5) D. R. Hartree, Proc. Cambr. Phil. Soc. **24**, 89, 1928.
6) R. W. James u. G. W. Brindley, Phil. Mag. **12**, 81, 1931; Zeitschr. f. Kristallogr. **78**, 470, 1931.
7) W. Heisenberg, Physik. Zeitschr. **32**, 737, 1931.
8) L. Bewilogua, Physik. Zeitschr. **32**, 740, 1931.
9) H. Starke u. R. Schroeder, Arch. f. Elektrot. **20**, 115, 1928; E.T.Z., S. 1443, 1928.
10) E. O. Wollan, Phys. Rev. **37**, 862, 1931.
11) H. Gajewski, Physik. Zeitschr. **33**, 122, 1932.
12) J. Thibaud u. J. J. Trillat, Zeitschr. f. Phys. **61**, 816, 1930, **64**, 191, 1930.
13) W. v. d. Grinten, Physik. Zeitschr. **34**, 609, 1933.
14) P. Debye, L. Bewilogua u. F. Ehrhardt, Physik. Zeitschr. **30**, 84, 1929.
L. Bewilogua, Physik. Zeitschr. **32**, 265, 1931.
15) R. W. James, Physik. Zeitschr. **33**, 737, 1932.
16) E. Jönsson, Diss. Upsala 1928.
17) P. Debye, Verh. d. Dtsch. Phys. Ges. **15**, 678, 738 u. 857, 1913; Ann. d. Phys. **43**, 49, 1914.
18) I. Waller, Zeitschr. f. Phys. **17**, 398, 1923; Diss. Upsala 1925.
I. Waller u. R. W. James, Proc. Roy. Soc. (A) **117**, 214, 1927.
19) H. Richter, Physik. Zeitschr. **33**, 587, 1932.
20) L. Bewilogua, Physik. Zeitschr. **33**, 688, 1932.
21) R. Wierl, Ann. d. Phys. **13**, 433, 1932.
22) H. Mark u. H. W. Correl, Zeitschr. f. phys. Chem. **107**, 181, 1923.

Physikalisches Institut der Universität Leipzig

(Eingegangen 10. August 1934).

Die Struktur der Sechsringe C_6H_6 und C_6Cl_6.

Von R. Kaiser[1]).

1. Einleitung.

Die Konstitution der Benzolmolekel ist seit langem für Physiker und Chemiker ein interessantes Problem gewesen. Der erste, der eine Strukturformel des Benzols aufstellte, war Kekulé (1865). Seine Annahme eines ebenen regulären Sechsrings stützt sich weniger auf experimentelle Tatsachen; sie ist mehr durch Vorausschau entstanden. Erst Baeyer stellte durch systematische Überführung von bestimmten Benzolderivaten in die entsprechenden Derivate des Cyclohexans die Tatsache des Sechsrings außer Frage. Durch diese Beweise Baeyers erledigt sich auch ein Benzolmodell, das Ladenburg aufgestellt hatte, wobei die sechs Kohlenstoffatome in den sechs Ecken eines regulären dreiseitigen geraden Prismas angeordnet waren. Da im ringförmigen Benzolmodell jedes C-Atom nur mit seinen benachbarten C-Atomen und einem H-Atom verbunden ist, scheint der Kohlenstoff im Benzol nur dreiwertig zu sein. Da diese Annahme unwahrscheinlich ist, muß man abwechselnd einfache und doppelte Bindungen annehmen, wie das schon in der Kekuléschen Formel geschehen ist. Dadurch wird aber die seehszählige Symmetrie der Benzolmolekel in eine dreizählige verwandelt. Es müßte jetzt zwei verschiedene Ortho-Disubstitutionsprodukte geben, je nachdem, ob die beiden C-Atome, an denen die Substituenten hängen, durch eine einfache oder eine Doppelbindung verbunden sind. Dies ist nie beobachtet worden. Ebenfalls auf eine trigonale Symmetrie deuten die Befunde der Raman- und Ultrarotuntersuchungen an flüssigem Benzol. Leider sind die Arbeiten [siehe bei Weiler (34)] nicht auch am Dampf durchgeführt worden, so daß eine endgültige Entscheidung auf Grund dieser Untersuchungen noch nicht getroffen werden kann. Kekulé nimmt an, daß die Doppelbindungen nicht festliegen, sondern oszillieren. Klaus vermeidet eine derartige Hypothese, indem er fordert, daß die vierten freien Valenzen der C-Atome nach dem Mittelpunkt der Molekel gerichtet sind; dadurch wird wieder die höchste Symmetrie des Sechsrings erreicht.

Wollen wir über die Symmetrieverhältnisse hinaus etwas aussagen, etwa über die Anordnung und das Verhalten der Bindungselektronen, so sind alle chemischen Methoden unbrauchbar, und wir müssen uns speziellen physikalischen Methoden zuwenden. Es liegt nahe, zur genaueren Untersuchung der Benzolmolekel ein Verfahren zu benutzen, das von Debye vorgeschlagen wurde (1) und schon wiederholt bei den verschiedensten Molekeln Verwendung fand, nämlich die interferometrische Ausmessung einer Molekel mit Hilfe von Röntgen- oder Kathodenstrahlen [(1)–(5)]. Bisher liegen interferometrische Messungen am Benzol vor mit Elektronenstrahlen von Wierl (23) an Benzoldampf und von Miß Londsdale (24) mit Röntgenstrahlen am Hexamethylderivat des Benzols, $C_6(CH_3)_6$, in Kristallform. Aus der Braggschen Schule kamen in letzter Zeit weitere Röntgenuntersuchungen von Mehringssystemen. Alle diese Untersuchungen machen die Tatsache des ebenen Sechsrings für die Benzolmolekel sehr wahrscheinlich[1]).

In dieser Arbeit ist versucht worden, die Methode der interferometrischen Ausmessung einer freien Molekel mit Hilfe von Röntgenstrahlen auf die beiden Sechsringe Benzol und Hexachlorbenzol anzuwenden.

2. Theoretische Grundlagen.

Wir wollen im folgenden für die theoretischen Betrachtungen im wesentlichen auf die bekannten Darstellungen der theoretischen Grundlagen, wie sie insbesondere von Debye (1) (7) gegeben worden sind, verweisen und sie nur gelegentlich mit einer Ergänzung versehen. Um die Intensität der gestreuten Strahlung berechnen zu können, brauchen wir drei Annahmen:

1. Eine Annahme über ein Punktmodell der Molekel.
2. Eine Annahme über die Atomfaktoren der verschiedenen Atome in der Molekel (evtl. mit Berücksichtigung der Rolle, die die Bindungselektronen spielen).
3. Eine Annahme über den Verlauf der inkohärenten Strahlung der einzelnen Atome.

Sind von diesen Annahmen zwei gemacht, so können wir durch das Experiment die dritte festlegen, z. B. das Punktmodell und die Größe der innermolekularen Abstände einer unbekannten Molekel bestimmen, wenn wir nur Bescheid wissen über die Atomformfaktoren der beteiligten Atome und über den Anteil der Comptonstrahlung. Umgekehrt können wir aber auch aus dem etwa durch chemische Methoden bestimmten Punktmodell einer Molekel und aus dem experimentell erhaltenen Röntgenstreubild die Atomfaktoren berechnen. Dadurch können wir dann vielleicht Aussagen über die Art und Anordnung der Elektronen in der untersuchten Molekel machen.

1) Leipziger Dissertation.

1) Anmerkung bei der Korrektur: Pauling und Brockway schließen aus Kathodenstrahlenmessungen an C_6H_6-Dampf auf ein ebenes Modell mit $l_{C-C} = 1{,}39 \pm 0{,}01$ Å (Journ. Chem. Phys. **2**, 268, 1934).

Überlegen wir uns, welche verschiedenen Punktmodelle bei unserer Untersuchung für Benzol in Betracht zu ziehen sind, so ist wohl durch die chemischen Erfahrungen die Tatsache des Sechsrings so wahrscheinlich geworden, daß wir andere Modelle nicht zu untersuchen brauchen. Es soll hier nur der Versuch gemacht werden, zu entscheiden, ob der Sechsring des Benzols eben ist oder nicht. Wir errechnen also die „punkttheoretischen" Streukurven einerseits des ebenen Sechsrings, und andrerseits der Wannenform und der Treppenform und daraus die Streukurve eines Gemischs der beiden letzten im Verhältnis 1:1, wie es im Falle des Cyclohexans aus anderen Untersuchungen (23) sehr wahrscheinlich geworden ist.

Die Streufunktion des ebenen Sechsrings lautet, wenn wir zunächst die Streuung der H-Atome vernachlässigen:

$$I \sim \Phi_C^2 \left[6 + 12 \frac{\sin x}{x} + 12 \frac{\sin x\sqrt{3}}{x\sqrt{3}} + 6 \frac{\sin 2x}{2x} \right], \quad (1)$$

wobei den C—C-Abstand zu 1,42 Å angenommen,

$$x = 4\pi \cdot 1{,}42 \cdot \frac{\sin \frac{\vartheta}{2}}{\lambda} \quad \text{und} \quad \Phi_C = 6 = Z.$$

In der Fig. 1 ist in Kurve 1 diese Streuintensität der ebenen Benzolmolekel in willkürlichen Einheiten gegen die Winkelvariable x aufgetragen.

An dieser Kurve ist zu sehen: ein erstes kleines Maximum, ein steiles zweites und ein flaches drittes Maximum. Das erste Maximum entspricht dem doppelten C—C-Abstand, also dem Abstand der para-Kohlenstoffatome, das zweite wird durch die meta-C-Atome hervorgerufen ($l = 1{,}42\sqrt{3} = 2{,}46$ Å); das dritte flache

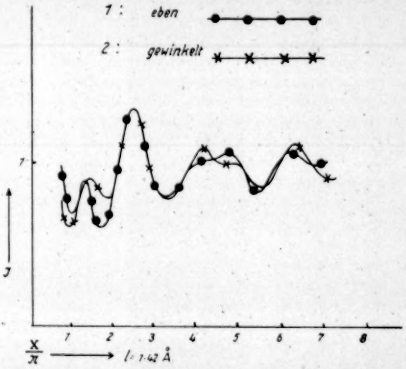


Fig. 1. Punkttheoretische Streukurven für Benzol.

verdankt seine Entstehung der ersten Ordnung der Interferenzen zwischen den beiden ortho-C-Atomen ($l = 1{,}42$ Å) und der zweiten Ordnung der Interferenzen zwischen den beiden para-C-Atomen ($l = 2{,}84$ Å).

Die Streufunktionen für die gewinkelten Molekeln lauten:

$$I_{\text{Sessel}} \sim \Phi_C^2 \left(6 + 12 \frac{\sin x}{x} + 12 \frac{\sin \frac{2}{3} x\sqrt{6}}{\frac{2}{3} x\sqrt{6}} + 6 \frac{\sin x\sqrt{\frac{11}{3}}}{x\sqrt{\frac{11}{3}}} \right) \quad (2)$$

$$I_{\text{Wanne}} \sim \Phi_C^2 \left(6 + 12 \frac{\sin x}{x} + 12 \frac{\sin \frac{2}{3} x\sqrt{6}}{\frac{2}{3} x\sqrt{6}} + 4 \frac{\sin x\sqrt{\frac{11}{3}}}{x\sqrt{\frac{11}{3}}} + 2 \frac{\sin \frac{5}{3} x}{\frac{5}{3} x} \right). \quad (3)$$

Die Kurve 2 der Fig. 1 zeigt die Streukurve eines Halbgemisches der beiden Modelle. Der allgemeine Verlauf beider Streukurven ist derselbe; doch sind genügend Verschiedenheiten vorhanden, die uns instand setzen, beim Vergleich mit den experimentell erhaltenen Streukurven zwischen den beiden theoretischen Modellen zu unterscheiden. Auf diese Unterschiede wird in der Diskussion noch näher eingegangen werden.

Die „Punkttheorie" ist nur eine erste grobe Näherung, und zwar deshalb, weil die Elektronen eines Atoms nicht eng auf einen kleinen Raum zusammengedrängt sind, sondern einen im Verhältnis zu ihrem Durchmesser großen Raum beanspruchen. Eine bessere Näherung erhält man dadurch, daß man die Punktkurve mit einem für das Atom charakteristischen Faktor multipliziert, dem Atomfaktor. Dieses einfache Vorgehen ist aber nur so lange berechtigt, als die Ladungsverteilung im Atom als zentrischsymmetrisch angesehen werden kann. Vielfach ist diese Annahme unbedenklich, weil zu der Streuung nur die inneren Elektronen wesentlich beitragen, sofern nicht zu kleine Winkel zwischen Sekundär- und Primärstrahl in Betracht gezogen werden.

Bei unserer Untersuchung dienen im Falle des Hexachlorbenzols von insgesamt 138 Elektronen 30 als Bindungselektronen; diese werden die Kugelsymmetrie der für die Streuung hauptsächlich maßgebenden Chloratome nicht wesentlich stören. Anders ist es im Falle des Benzols. Hier sind von 42 Elektronen allein 30 Bindungselektronen vorhanden. Es ist also zu erwarten, daß im Falle der Benzolmolekel ein Atomfaktor, der aus einer kugelsymmetrischen Ladungsverteilung abgeleitet wurde, eine schlechte Übereinstimmung zwischen Theorie und Experiment zur Folge haben wird. Diese Erwartung wird durch die Erfahrung vollauf bestätigt (siehe Diskussion).

Zahlenwerte für Atomformfaktoren sind von verschiedener Seite angegeben worden. Einmal existiert die generelle Methode auf Grundlage der Thomas-Fermischen (11) (12) Ladungsverteilung, dann die bessere Näherung auf Grund des Hartree-Feldes (14) (15) (16) und endlich die Pauling-Shermansche (17) Berechnung mit Hilfe von wasserstoffähnlichen Eigenfunktionen. Alle drei Verfahren sind auch für die uns hier interessierenden Atome numerisch ausgewertet. Nach den allgemeinen Erfahrungen gibt Hartree die Experimente am besten wieder.

Nach der Theorie ist es auch möglich, aus experimentell gefundenen Formfaktoren, die Ladungsverteilung in Atomen rückwärts zu berechnen [eine Diskussion der besonders durch die Beschränkung des experimentell zugänglichen $\frac{\sin\frac{\vartheta}{2}}{\lambda}$-Bereiches verursachten Fehler siehe bei Herzog (25)]. Selbstverständlich ist auch diese Umkehrung eindeutig nur dann möglich, wenn keine wesentliche Abweichung von der Kugelsymmetrie vorliegt.

Die einzelnen Elektronen eines Atoms wirken aber nicht nur als Zentren der kohärenten Streustrahlung, sondern sie emittieren auch eine Streustrahlung niedrigerer Frequenz. Diese Comptonstrahlung spielt eine um so größere Rolle, je leichter das Atom ist und je größer die $\frac{\sin\frac{\vartheta}{2}}{\lambda}$ sind, bis zu denen wir beobachten; im Falle des Benzols ist ihr Anteil an der Gesamtstreuung schon recht beträchtlich.

Die von den einzelnen Elektronen gestreute Comptonstrahlung interferiert nicht miteinander; wir können also die verschiedenen Anteile einfach (ohne Berücksichtigung der Phase) addieren.

Die numerische Berechnung der Comptonstrahlung für das Wasserstoffatom ist von Wentzel (27) und von Waller (28) (29) durchgeführt worden. Für Atome mit mehreren Elektronen hat Heisenberg (18) eine Berechnung auf Grund der Thomas-Fermischen Ladungsverteilung durchgeführt, Zahlenwerte finden sich bei Bewilogua (19).

Eine genauere Berechnung der Comptonstrahlung auf Grund der Hartreeschen Ladungsverteilung ist für die hier in Betracht kommenden Atome noch nicht durchgeführt worden, sie existiert nur für einige Edelgase und ist dort in guter Übereinstimmung sowohl mit dem Experiment als auch mit der Heisenbergschen Theorie.

Die relativistische Korrektur der Comptonstrahlung mit Hilfe der Formeln von Dirac (30) und Klein und Nishina (31) ist für $\lambda = 1{,}54$ in Tabelle I angegeben. Als Faktor ist der Ausdruck

$$F = \left(1 + 2\,\frac{h}{mc}\,\frac{\sin^2\frac{\vartheta}{2}}{\lambda}\right)^{-3} \qquad (4)$$

benutzt worden.

Tabelle I.

ϑ	0°	20°	40°	60°	80°	100°	120°	140°	160°
F	1	0,997	0,989	0,982	0,963	0,947	0,934	0,924	0,917

Eine Berücksichtigung der Schwingungen der Atome um ihre Ruhelage in der Molekel ist, wie die van der Grintenschen Experimente (22) zeigen, unnötig.

Die oben angegebene Formel lautet nunmehr für Benzol vollständig:

$$J \sim \Phi_C^2\left[6 + 12\,\frac{\sin 1{,}42\,ks}{1{,}42\,ks} + 12\,\frac{\sin 1{,}42\sqrt{3}\,ks}{1{,}42\cdot\sqrt{3}\,ks} + 6\,\frac{\sin 2\cdot 1{,}42\,ks}{2\cdot 1{,}42\,ks}\right] + 6\Phi_C^* \qquad (6)$$

Φ_C^* ist die inkohärente Streuintensität des C-Atoms.

Wegen der Berücksichtigung der H-Atome wollen wir hier nur auf die Darlegungen bei Bewilogua (35) und auf die Besprechung unserer Meßergebnisse hinweisen.

In Fig. 2 und 3 zeigen wir die ohne Berücksichtigung der H-Atome gezeichneten Kurven für Benzol; 2 = ebenes Modell, 3 = Halbgemisch Sessel:Wanne, jeweils unter Zugrundelegung der drei verschiedenen Atomformfaktoren.

Für C_6Cl_6 gilt, wenn wir von vornherein nur den ebenen Sechsring betrachten (mit Φ_{Cl}^* als inkohärenter Streuintensität des Chloratoms):

$$J \sim \cdot\, 17^2\Phi_{Cl}^2[ClCl] + 6^2\cdot\Phi_C^2[CC] + 2\cdot 6\cdot 17\Phi_C\Phi_{Cl}[CCl] + 6\cdot 17\Phi_{Cl}^* + 6\cdot 6\cdot\Phi_C^*. \qquad (7)$$

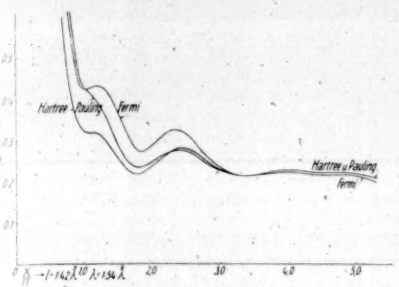


Fig. 2. Streukurven für Benzol ohne Berücksichtigung der Wasserstoffatome; ebenes Modell.

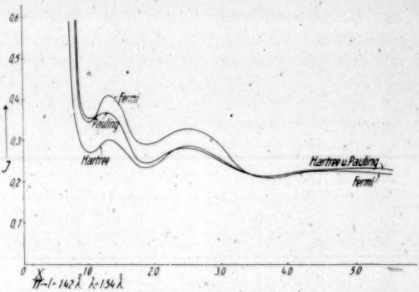


Fig. 3. Streukurven für Benzol ohne Berücksichtigung der Wasserstoffatome; gewinkeltes Modell (Halbgemisch Sessel — Wanne).

Hier bedeutet:

$$
\begin{aligned}
[ClCl] &= 6 + 12\,\frac{\sin 3{,}35\,ks}{3{,}35\,ks} + 12\,\frac{\sin 3{,}35\sqrt{3}\,ks}{3{,}35\sqrt{3}\,ks} + 6\,\frac{\sin 2\cdot 3{,}35\,ks}{2\cdot 3{,}35\,ks}\,,\\
[CC] &= 6 + 12\,\frac{\sin 1{,}42\,ks}{1{,}42\,ks} + 12\,\frac{\sin 1{,}42\cdot\sqrt{3}\,ks}{1{,}42\cdot\sqrt{3}\,ks} + 6\,\frac{\sin 2\cdot 1{,}42\,ks}{2\cdot 1{,}42\,ks}\,,\\
[CCl] &= 6\,\frac{\sin 1{,}83\,ks}{1{,}83\,ks} + 12\,\frac{\sin 2{,}82\,ks}{2{,}82\,ks} + 12\,\frac{\sin 4{,}24\,ks}{4{,}24\,ks} + 6\,\frac{\sin 4{,}77\,ks}{4{,}77\,ks}\,,
\end{aligned}
\qquad (8)
$$

Der Abstand der *Cl*-Atome wurde zu 3,35 Å angenommen. Die theoretische Kurve gibt Fig. 6 auf S. 98.

3. Experimentelle Anordnung.

Die experimentelle Anordnung war ähnlich der von Bewilogua (2) angewandten. Als Strahlenquelle diente eine Hadding-Röhre mit auswechselbaren Antikathoden. Für die Benzol- und Hexachlorbenzolaufnahmen wurden hauptsächlich die Kupferantikathoden benutzt; zur Erweiterung des Winkelbereiches wurden auch einige Molybdänaufnahmen gemacht. Die Kupferstrahlung wurde mit 12 μ Nickelfolie gefiltert, wobei eine 6 μ-Folie als Fenster der Röntgenröhre diente und eine weitere 6 μ-Folie auf das Fenster der Zerstreuungskammer gelegt wurde, um die Eigenstrahlung der *Cl*-Atome zu absorbieren. Als Filtermaterial für die Molybdänaufnahmen wurde ein Stück Zirkonblech von 70 μ Dicke benutzt. Dadurch, daß mit der Spannung nicht zu hoch gegangen wurde, war eine ausreichende Monochromasie der erhaltenen Strahlung gewährleistet; daß sie den Anforderungen noch nicht vollkommen genügt, werden wir im Abschnitt 4 noch sehen.

Die angewandten Zerstreuungskammern waren den von Bewilogua benutzten sehr ähnlich. Es wurden hauptsächlich drei verschiedene Arten von Aufnahmezellen verwandt:

1. Die Quarzzelle mit Glimmerfenster.
2. Die Hartglaszelle mit Glimmerfenster.
3. Die hochheizbare Stahlzelle mit Glimmerfenster (für Hexachlorbenzol).

Die Quarzzelle ist schon von James (20), die Hartglaszelle von van der Grinten eingehend beschrieben worden (22)[1]. Für Temperaturen höher als etwa 300° reichten sie aber nicht mehr aus. Für die Untersuchung des Hexachlorbenzols wurde deshalb eine neue Zelle aus Stahl entwickelt, die wir etwas näher beschreiben wollen.

Der Sechsring des Hexachlorbenzols hat mehr als den doppelten Durchmesser als bei Benzol; das erste Maximum fällt also bei Kupferstrahlung auf einen sehr kleinen Winkel. Außerdem liegt der Siedepunkt des Hexachlorbenzols so hoch (323°), daß die bei den Benzolaufnahmen gebrauchten Zellenmaterialien durch thermisch stabilere ersetzt werden müssen. Endlich ist der Dampf von Hexachlorbenzol ebenso wie der anderer Chlorverbindungen, z. B. CCl_4 (21), sehr aggressiv und zerfrißt die meisten Metalle in kurzer Zeit vollkommen.

So ergab sich die Aufgabe, eine Zelle zu konstruieren, die

[1] Vgl. zu den Kammern auch noch H. Richter, Physik. Zeitschr. **36**, 85, 1935.

1. Aufnahmen bis zu einem Winkel von 8° gestattet,
2. Temperaturen von mindestens 400° C aushält,
3. von den Dämpfen siedenden Hexachlorbenzols nicht angegriffen wird.

Zunächst muß man sich überlegen, daß die erste Bedingung die Möglichkeit ausschließt, die Metallschneiden, die das Sekundärstrahlenbündel begrenzen und das strahlende Volumen definieren, noch außerhalb der Streuzelle anordnen zu können, da man in diesem Falle niemals bis zu einem so kleinen Winkel beobachten kann, es ist also ausgeschlossen, die Metallschneiden von den siedenden Dämpfen etwa durch ein Quarzgefäß zu trennen und man muß sich nach einem Material umschauen, das man als Schneidenmaterial mitten in der Streuzelle anordnen kann.

Zu diesem Zwecke wurden die verschiedensten Metalle (mit einem Schmelzpunkt von über 450° C) den Dämpfen siedenden Hexachlorbenzols ausgesetzt und die eintretende Zerstörung beobachtet. Es ergab sich, daß feine Schneiden, hergestellt aus Kupfer, Messing, Silber, Chrom, Mangan, Nickel und Eisen schon nach kurzer Zeit (3 bis 5 Stunden) unbrauchbar geworden waren; lediglich Stahl hielt die Beanspruchung gut aus. Deshalb wurde die gesamte Zelle aus Stahl konstruiert.

Will man bis zu so kleinen Winkeln beobachten, so kann man das Fenster nicht mehr parallel zum Strahlengang anordnen; die Fensterabsorption wäre unter 8° etwa siebenmal so groß wie unter 90° und die kleinen zufälligen Fehler würden die Aufnahme unzuverlässig und unbrauchbar machen. Deshalb wurde das Fenster unter 45° gegen die Primärstrahlrichtung geneigt, da uns hier hauptsächlich der Winkelbereich zwischen 8° und 80° interessiert. Die hochheizbare Stahlzelle ist in Fig. 2 zu sehen.

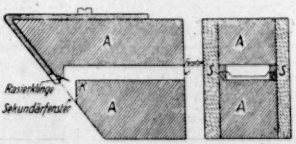


Fig. 4. Stahlzelle für Untersuchungen bei hohen Temperaturen, rechts Ansicht von der Röhre her, links Querschnitt.

Die beiden seitlichen Stahlplatten *SS* sind mit den Stahlstücken *AA* gasdicht verschliffen; sie bilden die eigentliche Zelle. Die rechtwinklige Kante *K* des unteren Stahlstückes bildet die eine Fensterschneide; die andere wird durch die Schneide einer Rasierklinge dargestellt, die unter 20° auf die nasenartigen Vorsprünge des oberen Stahlstückes *A* geschraubt ist. Der Primärstrahl tritt aus dem Blendengang durch das Primärstrahlfenster (13μ Glimmer mit Talkum-Wasserglas aufgekittet, durch einen 1-mm-Glimmerrahmen gehalten) in die Zelle ein und durchsetzt sie genau parallel zum unteren Stahlstück *A*. Der nasenartige Vorsprung des oberen Stahlstückes *A* ist zur Vermeidung von Tertiärstrahlung ausgefräst; der Primärstrahl geht durch das Sekundärfenster von 13μ Glimmer und durch den dieses haltenden starken Glimmerrahmen (3 mm). Dann wird er in dem Eisenwinkel absorbiert, der zugleich zur Begrenzung des Sekundärstrahlenbündels dient und das Glimmerfenster an die Zelle preßt. In diesem Winkel dient ein feines Loch von 0,2 mm Durchmesser zum Drucken der Nullmarke. Ein kleiner Messinghebel verschließt das Loch während der Aufnahme. Zur Zu- und Ableitung des Dampfes waren in zwei Löcher der seitlichen Stahlplatten *SS* zwei Rohre aus schwer schmelzbarem Glas eingekittet, die mit Siedekölbchen und Kondensationsgefäß verbunden waren.

Die Heizung der Zelle, der Zu- und Ableitungsrohre und des Siedegefäßes geschah elektrisch. Die Chromnickel-Heizdrähte wurden unter Zwischenlegung von Preßglimmer direkt auf die Stahlzelle gewickelt. Die Temperatur im Innern der Zelle und in den verschiedenen Teilen der Zuleitungsrohre wurde mit Thermoelementen ermittelt und so einreguliert, daß sie nie unter 350° C lag. Das Sekundärfenster wurde noch durch zwei seitlich frei vorbeigeführte rotglühende Drähte erhitzt.

Die Talkum-Wasserglaskittung bewährte sich sehr gut. Es kam nie vor, daß ein Fenster absprang; ganz dicht waren allerdings die Kittungen nicht, so daß immer etwas Substanz verlorenging.

Die sekundäre Streustrahlung, die durch das Fenster austritt, wird auf einem kreisförmig gebogenen wassergekühlten Film aufgefangen. Im Falle des Hexachlorbenzols wurde die Sekundärstrahlung wegen der Eigenstrahlung der *Cl*-Atome noch mit einer 6μ-Nickelfolie gefiltert.

Die Zelle wurde an einem Stativ befestigt und die Filmkassette genau justiert. Da der Abstand der Kassette von der hochgeheizten Zelle sehr klein war, verbrannte zuerst öfters das zur Lichtisolation dienende schwarze Papier und der Film bekam Nebenlicht. Als dann zur besseren Wärmeleitung die oben erwähnte 6μ-Nickelfolie direkt auf den Film gelegt wurde, blieb dieser vollkommen intakt und die Aufnahmen wurden einwandfrei.

Der Dampf der zu untersuchenden Substanz wird in einem Siedekölbchen erzeugt, strömt durch die Zelle und kondensiert sich in einem zweiten Gefäß; dadurch wird vermieden, daß dasselbe Volumen der Substanz sich zu lange im Röntgenlicht befindet und dadurch evtl. Zersetzungen erleidet; auch spielen hier kleinere Undichtigkeiten der Zelle keine Rolle.

Das untersuchte Benzol und Hexachlorbenzol waren von Schering-Kahlbaum „pro analysi".

Die Belichtungszeiten waren sehr lang. Sie betrugen bei Benzol für Kupferstrahlung durchschnittlich 35 Stunden, für Molybdänstrahlung bis zu 120 Stunden. Da die Lebensdauer der verwandten Aluminiumkathoden der Hadding-Röhre nur rund 30 Stunden (bei 45 kV) betrug, mußte mehrmals mitten in der Aufnahme die Röntgenröhre ausgebaut, neu gekittet und wieder eingebaut werden. Die Justierung geschah in diesem Falle dadurch, daß der Kassettenhalter herabgeschoben wurde, die Filmkassette mit Bleiblech abgedeckt, die Zelle justiert und darauf der Film wieder an die Metallzelle herangeschoben wurde. Zu diesem Zwecke wurde der mechanische Lauf der Filmkassette besonders sorgfältig hergestellt. Wie Kontrollaufnahmen zeigten, war der Fehler der Einstellung stets kleiner als 0,1 mm. Die Belichtungszeiten der Hexachlorbenzolaufnahmen betrugen durchschnittlich 30 Stunden.

Die Bestimmung der Winkellage der Streustrahlung geschah durch Mitdrucken eines kreisförmigen Primärfleckes von 0,3 mm Durchmesser bzw. bei Hexachlorbenzol des oben erwähnten kleinen Loches. Da der Radius der Filmkassette genau bekannt ist, können aus den geometrischen Abmessungen der Zelle mit Hilfe dieses Primärfleckes die Winkel ermittelt werden.

Jede neu gebaute oder neu gekittete Zelle wurde zuerst mittels einer Wasserstoffaufnahme geprüft, da auf diese Weise Fehler, die durch sekundäre Metallstreuung oder durch Tertiärstrahlung entstanden, sofort gesehen und ermittelt werden konnten.

Die Photometrierung und Auswertung in Intensität geschah wie bei Bewilogua (2) beschrieben, und zwar wurden die Streuaufnahmen und die dazu passende Schwärzungsskala stets kurz hintereinander mit denselben elektrischen und optischen Daten des Registrierphotometers und auf dieselbe Platte photometriert. Dadurch wurden Fehler durch Schwankungen der Spannungen oder Lampenhelligkeitswerte ebenso ausgeschaltet wie Fehler, die durch verschiedene Lagen der Registrierplatten in den Kassetten hervorgerufen werden könnten.

Zur genauen Feststellung der Winkellage wurde stets die Nullmarke der Aufnahme mitphotometriert. Das Übersetzungsverhältnis wurde so gewählt, daß auf der Photometerplatte 1 mm einem Streuwinkel von 1 Grad entsprach.

Da das Primärlicht unpolarisiert ist, wird die Streukurve durch den Faktor $\frac{1+\cos^2\vartheta}{2}$ dividiert.

Dann folgen die Korrektionen wegen der Absorption. Die nach den verschiedenen Winkeln gestreuten Sekundärstrahlen legen ebenso wie die dazugehörigen Primärstrahlen verschiedene Wege im Gas zurück, die Sekundärstrahlen auch noch verschiedene Wege in der Fensterfolie. Diese Korrektionen ebenso wie die folgende Korrektur auf unendlich kleines Fenster sind schon von Bewilogua (2) abgeleitet und beschrieben worden.

Eine andere Korrektur ist durch die Rotverschiebung der Comptonstrahlung bedingt. Die Comptonwellenlänge unter einem gewissen Streuwinkel ϑ ist in Å gegeben durch:

$$\left.\begin{aligned}\lambda_\vartheta &= \lambda_0 + \frac{h}{mc}(1-\cos\vartheta)\\ &= \lambda_0 + 0{,}242\,(1-\cos\vartheta)\,.\end{aligned}\right| \quad (9)$$

Da nun die Absorption in unseren Fenstermaterialien stark von der Wellenlänge abhängt (ungefähr proportional mit der dritten Potenz der Wellenlänge), so muß für jedes verwandte Fenster und Filter eine besondere Absorptionskorrektur angebracht werden. Tabelle II zeigt die Faktoren der Korrektion für das bei Benzolaufnahmen meist verwendete Fenstermaterial (15 μ Glimmer).

Tabelle II.

ϑ	0°	20°	40°	60°	80°	100°	120°	140°	160°
F	1	0,999	0,998	0,996	0,992	0,989	0,986	0,980	0,954

Da wir nach dem früher Gesagten eine Korrektur auf die Wärmebewegung der Molekeln nicht durchführen, sind nach allen diesen Korrektionen die experimentellen Kurven fertig zum Vergleich mit der Theorie, sie sind in den Fig. 5 und 6 angegeben.

Die erhaltene Kurve (Fig. 5) ist der Mittelwert aus etwa 30 Benzolaufnahmen der verschiedensten Belichtungszeiten. Der vordere Teil bis etwa $\frac{\sin\vartheta/2}{\lambda} = 0{,}6$ wurde durch Kupferaufnahmen, der hintere Teil von etwa $\frac{\sin\vartheta/2}{\lambda} = 0{,}35$ an durch Molybdänaufnahmen erhalten; der mittlere Teil ist beiden gemeinsam; hier decken sich die beiden Kurven gut.

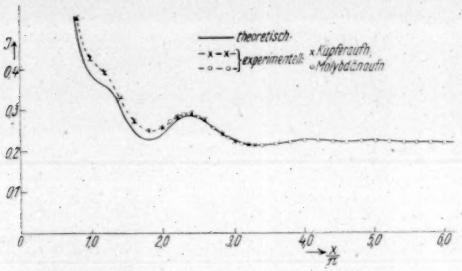


Fig. 5. Streukurve für Benzol mit Berücksichtigung der Wasserstoffatome (vgl. S. 98); ebenes Modell, theoretisch und experimentell.

Die Kurve (Fig. 6) für C_6Cl_6 wurde aus acht Aufnahmen ermittelt; im übrigen gilt das für C_6H_6 Gesagte.

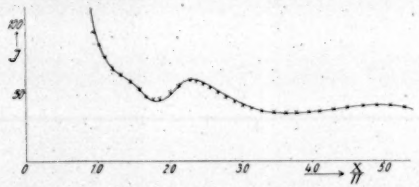


Fig. 6. Streukurve für Hexachlorbenzol, theoretisch und experimentell (— x — x —).

Diskussion.

A. Benzol.

Bei einem Vergleich von Experiment und Theorie muß man von vornherein bedenken, daß einerseits die Versuche nicht streng monochromatisch durchgeführt sind, und andererseits, daß die Voraussetzungen der Theorie erst in dem $\frac{\sin\vartheta/2}{\lambda}$-Gebiet erfüllt sind, wo die Streuung im wesentlichen von den K-Elektronen, deren kugelsymmetrische Anordnung durch die chemische Bindung nicht gestört wird, herrührt. In diesem Gebiet (von etwa $\frac{\sin\vartheta/2}{\lambda} = 0{,}30$ an) ist die Übereinstimmung recht gut, wenn man ein ebenes Modell mit $l_{C-C} = 1{,}42$ Å zugrunde legt und die Hartree-Faktoren benutzt. Aber auch bei kleineren $\frac{\sin\vartheta/2}{\lambda}$-Werten ist noch eine Entscheidung über das Modell gut möglich, da sich die Tatsache, daß der größte (para) C–C-Abstand nur im ebenen Fall genau gleich dem doppelten kleinsten C–C- (ortho) Abstand ist, sehr wesentlich auf das Streubild auswirkt, und zwar in dem Sinn, daß das kleine Vormaximum am wenigsten ausgeprägt ist im ebenen Falle. Da im Experiment dieses sogar noch flacher ist, als es die Theorie erwarten läßt, ist wohl der Schluß auf ebene Struktur berechtigt. Es ist also möglich, die Struktur ziemlich genau festzulegen, aber man kann noch nicht den Verlauf der Streukurven wirklich quantitativ voraus berechnen. Dafür wird man einerseits die H-Atome und andererseits die Abweichung von der Kugelsymmetrie verantwortlich zu machen haben.

Die H-Atome kann man

a) wie jedes andere Atom (d. h. Aneinanderlagerung von Kugeln),

b) überhaupt nicht,

c) in der von Bewilogua (35) skizzierten Art berücksichtigen, wobei zur Methode c bemerkt sei, daß wir mit einem C-Atom mit sieben Elektronen rechnen; die Modifikation des äußeren Feldes durch die Protonen berücksichtigen wir durch Veränderung der Abschirmungskonstanten der drei äußersten Elektronen; die K- und L_1-Elektronen werden dabei als unbeeinflußt angenommen.

Berechnet man die Streuung für den kritischen vorderen Bereich nach den drei Methoden — immer unter Zugrundelegung der Hartree-Zahlenwerte —, so erkennt man, daß durch c der experimentelle Verlauf qualitativ gut dargestellt wird; durch Veränderung der Abschirmungskonstanten kann man schließlich eine noch etwas bessere Angleichung erreichen[1]). Es sei bemerkt, daß die Methode b unter Zugrundelegung der Pauling-Sherman-Werte eine ebenso gute Übereinstimmung ergibt. Da aber in allen bisher beobachteten Fällen die Hartree-Methode weitaus die beste Übereinstimmung ergibt und wir von H_2O und CH_4 her wissen, daß ein merklicher Streubeitrag von den H-Atomen herrührt, erscheint uns dies mehr als zufälliges Ergebnis.

In Fig. 5 ist die nach c) mit den Hartree-Werten berechnete Kurve im Vergleich mit dem Experiment eingetragen. Der $C-C$-Abstand ergibt sich dabei zu $l_{C-C} = 1{,}42 + 0{,}03$ Å[2]).

Da wir aus den obenerwähnten Gründen davon überzeugt sein können, daß das Benzol eben ist, besteht schließlich noch die Möglichkeit, umgekehrt die Formfaktorkurve aus dem Experiment zu berechnen. Wir brauchen dazu eine Trennung in kohärenten und inkohärenten Anteil, die bisher experimentell noch nicht durchgeführt ist, die aber theoretisch mit einiger Genauigkeit, wenigstens unter großen Winkeln, möglich ist. Die so berechnete

1) Dies ist bis zum Vorliegen von monochromatischen Aufnahmen zurückgestellt worden, zumal wie bereits erwähnt auch theoretische Einwände gegen dieses Vorgehen möglich wären.

2) Vgl. Fußnote auf S. 92.

Kurve — auch hier besteht bei Fehlen von Kugelsymmetrie ein grundsätzlicher Einwand! — ist in ungefährer Übereinstimmung mit den Ergebnissen der Hartree-Rechnung. Daß ihre Form zum guten Teil durch die Bindungselektronen bedingt ist, wird durch die Tatsache nahegelegt, daß sie die beste Darstellung für die C-Kurve in C_6Cl_6 darstellt.

B. Hexachlorbenzol.

Für C_6Cl_6 läßt sich eine recht gute Übereinstimmung zwischen Experiment und Theorie erreichen unter der Annahme des ebenen Sechsringes und Verwendung des Hartree-Faktors für Cl und des eben erwähnten experimentellen C-Faktors, wie man aus Fig. 6 ersieht. Es ergeben sich die folgenden Abstandswerte:

$$l_{C-C} = 1{,}42 \pm 0{,}03\,\text{Å}; \quad l_{Cl-Cl} = 3{,}35 \pm 0{,}05\,\text{Å}^1).$$

Zusammenfassung.

1. Es werden die theoretischen Grundlagen der Ausmessung von Molekeln mittels der interferometrischen Methode mit Hilfe von Röntgenstrahlen kurz dargestellt.
2. Es wird eine neue Zelle aus Stahl beschrieben, die Aufnahmen der Röntgenstreustrahlung bis herab zu $\vartheta = 8°$ erlaubt, eine Heizung bis zu 450° C gestattet und von den Dämpfen siedenden Hexachlorbenzols nicht angegriffen wird.
3. Es ergibt sich, daß der allgemeine Verlauf der experimentellen Streukurve des Benzols die Möglichkeit der gewinkelten „Punktmodelle" für diese Molekel ausschließt, daß aber eine quantitative Voraussage der Streuintensität nicht möglich ist. Die Streukurve der Hexachlorbenzolmolekel wird nahezu quantitativ vorausgesagt; der C–C-Abstand im Benzol und Hexachlorbenzol wird zu $1{,}42 \pm 0{,}03$ Å ermittelt, der Cl–Cl-Abstand in der Hexachlorbenzolmolekel zu $3{,}35 \pm 0{,}05$ Å.

Die Arbeit wurde in den Jahren 1929—32 im Physikalischen Institut der Universität Leipzig ausgeführt. Herrn Prof. Dr. P. Debye spreche ich für die stete Förderung meinen besten Dank aus. Ebenso gebührt mein besonderer Dank Herrn Dr. L. Bewilogua, der mir stets mit Rat und Tat zur Seite stand.

1) Anmerkung bei der Korrektur: de Laszlo (Proc. Roy. Soz. A **146**, 690, 1934) gibt für l_{C-Cl} den Wert $1{,}69 \pm 0{,}01$ Å an.

Literaturverzeichnis.

1) Debye, Ann. d. Phys. **46**, 809, 1915; Physik. Zeitschr. **28**, 135, 1927.
2) Bewilogua, Physik. Zeitschr. **32**, 265, 1931; vgl. auch L. Bewilogua, Physik.-chem. Taschenbuch, Leipzig 1932, I.
3) Ehrhardt, Physik. Zeitschr. **33**, 605, 1932.
4) Gajewski, Physik. Zeitschr. **33**, 122, 1932.
5) Richter, Physik. Zeitschr. **33**, 587, 1932.
6) J. J. Thomson, Conduction through Gases, S. 325.
7) P. Debye, Physik. Zeitschr. **31**, 419, 1930; Ergebn. techn. Röntgenkunde **3**, 11, 1933.
8) Compton, Bull. Nat. Res. Counc. Vol. **4**, 20, S. 6, 1922.
9) Compton, X-Rays and Electrons, S. 117.
10) Debye, Bewilogua u. Ehrhardt, Physik. Zeitschr. **30**, 84, 1929.
11) Thomas, Proc. Camb. Phil. Soc. **23**, 542, 1927.
12) Fermi, Zeitschr. f. Phys. **48**, 73, 1928.
13) Fermi, Leipziger Vorträge, S. 95. Hirzel, Leipzig 1928.
14) Hartree, Proc. Camb. Phil. Soc. **24**, 89, 1928.
15) Waller, Hartree u. James, Proc. Roy. Soc. **118**, 334, 1928.
16) James u. Brindley, Phil. Mag. **12**, 81, 1931.
17) Pauling u. Sherman, Zeitschr. f. Krist. **81**, 1, 1932.
18) Heisenberg, Physik. Zeitschr. **32**, 737, 1931.
19) Bewilogua, Physik. Zeitschr. **32**, 740, 1931.
20) James, Physik. Zeitschr. **33**, 737, 1932.
21) van der Grinten, Physik. Zeitschr. **33**, 769, 1932.
22) van der Grinten, Physik. Zeitschr. **34**, 609, 1933.
23) Wierl, Ann. d. Phys. **8**, 521, 1931; **13**, 453, 1932.
24) Londsdale, Proc. Roy. Soc. **123**, 494, 1929.
25) Herzog, Zeitschr. f. Phys. **69**, 207, 1931.
26) Compton, Phys. Rev. **35**, 925, 1930.
27) Wentzel, Zeitschr. f. Phys. **43**, 1, 1927; **43**, 779, 1927.
28) Waller, Zeitschr. f. Phys. **51**, 213, 1928.
29) Waller u. Hartree, Proc. Roy. Soc. **124**, 119, 1928.
30) Dirac, Proc. Roy. Soc. **111**, 405, 1926.
31) Klein u. Nishina, Zeitschr. f. Phys. **52**, 853, 1928; Nature **122**, 398, 1928.
32) Herzog, Zeitschr. f. Phys. **70**, 610, 1931.
33) Richter, Physik. Zeitschr. **36**, 85, 1935.
34) Weiler, Zeitschr. f. Phys. **87**, 112, 1934.
35) Bewilogua, Physik. Zeitschr. **33**, 688, 1932.

Leipzig, Physikalisches Institut der Universität.

(Eingegangen 10. August 1934.)

Der Rotationszustand von Molekülen in Flüssigkeiten.

(Vorläufige Mitteilung).

Von P. Debye.

Die Interferenzen, welche bei der Streuung von Röntgenstrahlen an Flüssigkeiten beobachtet werden, zeigen, daß die Moleküle in einer Flüssigkeit eine Art räumliche Ordnung aufweisen, die mit der starren Ordnung in Kristallen vergleichbar ist.

Die Aufspaltung einer einfachen Spektrallinie in ein enges Triplet bei der Zerstreuung sichtbaren Lichtes an Flüssigkeiten zeigt, daß der Bewegungszustand der Moleküle einer Flüssigkeit mit dem eines festen Kristalles vergleichbar ist und somit eine enge elastische Koppelung von Nachbarteilen auch noch in der Flüssigkeit vorhanden ist. Man muß sich also vorstellen, daß ein Flüssigkeitsmolekül mit seinem Schwerpunkt Schwingungen ausführt um einen Punkt, der selber wieder relativ langsam herumwandert.

Die thermische Energie dieser Schwerpunktsbewegung muß also etwa doppelt so groß sein wie die eines freien Teilchens, was in einfachen Fällen bestätigt werden konnte (Beispiel: flüssiges Quecksilber).

Das so entstandene Bild der molekularen Struktur von Flüssigkeiten führt beinahe unvermeidbar zu der Annahme, daß auch die Rotation der Moleküle nicht frei sein kann, sondern manchmal mehr einer Rotationsschwingung gleichen muß um eine Achse, deren Orientierung langsam wechselt. In der Tat scheint diese neue Auffassung zum Verständnis einer Reihe bisher ungeklärter Eigentümlichkeiten von Flüssigkeiten zu führen.

Um eine einfache Grundlage für eine quantitative Theorie zu schaffen, kann man sich bei Dipolmolekülen etwa vorstellen, daß jedes derselben gegenüber einer momentan durch die Nachbarschaft festgelegten Achse eine potentielle Energie vom Betrag $-E\cos\vartheta$ aufweist, wobei ϑ der Winkel zwischen dieser Achse und dem Dipolmoment bedeutet. Bei einem dipollosen Molekül, wie etwa Benzol, würde man natürlich einen Ansatz der Form $-E\cos^2\vartheta$ bevorzugen, wobei dann ϑ den Winkel zwischen der momentan raumfesten Achse und der Rotationsachse des Moleküls bedeutet.

Aus dem erstgenannten Ansatze folgt beispielsweise, daß die Orientierungspolarisation eines Dipolmoleküls vom Moment μ in einer Flüssigkeit nicht mehr wie bei einem freien Molekül $\frac{\mu^2}{3kT}$, sondern gleich $\frac{\mu^2}{3kT}R(y)$ ist. $R(y)$ bedeutet dabei einen Reduktionsfaktor, der nur Funktion von $y=\frac{E}{kT}$ ist und sich auf Grund der einfachen, oben angedeuteten Annahme durch die Funktion von Langevin

$$L(y)=\mathfrak{Cotg}\,y-\frac{1}{y}$$

berechnen läßt zu

$$R(y)=1-L^2(y).$$

Nimmt man beispielsweise flüssiges Wasser, so ist dessen Molekularpolarisation nur etwa 14 cm³, während man aus dem am Dampf gemessenen Dipolmoment ($1{,}84\cdot10^{-18}$) für frei drehbare Moleküle eine Molekularpolarisation von 71 cm³ berechnen würde. Der Reduktionsfaktor ist daher $R=\frac{14}{71}$, und daraus errechnet sich $y=10$. In diesem Falle ist die Bindung der Moleküle aneinander also sehr stark, da $y=10$ bedeutet, daß E, d.h. die Energie, die nötig ist, um ein Molekül H_2O um 90° aus seiner Lage herauszudrehen, den Wert $E=10kT$ hat. Man bedenke dabei, daß eine Energie kT äquivalent der Orientierungsenergie ist, welche ein Feld von $6\cdot10^6$ Volt/cm schaffen würde. Andererseits brauchen solche Werte für die der Energie E äquivalenten Feldstärke nicht zu verwundern, denn in molekularen Abständen von Dipolen der üblichen Größe erreicht man in der Tat Felder von derselben Größenordnung.

Von denselben Vorstellungen ausgehend, versteht man nun auch ohne weiteres die in letzter Zeit von Müller und von Jenkins gefundene Abhängigkeit der in verschiedenen Lösungsmitteln gemessenen Dipolmomente vom Lösungsmittel. Wenn z. B. die Orientierungspolarisation von Monochlorbenzol in Hexan gemessen (nach Müller) 6 Proz. kleiner ausfällt als die, welche der Dampf zeigen würde, so heißt das $R(y)=0{,}94$. Es findet also eine Koppelung an das Lösungsmittel statt, welche einem Werte $y=0{,}75$ und daher einer Energie $E=0{,}75\,kT$ entspricht.

Die Entwicklung von $R(y)$ nach Potenzen von y ist $R(y)=1-\frac{1}{9}y^2$. Man ersieht daraus, daß selbst relativ starke Bindungen nur relativ kleine Änderungen des Momentes ergeben werden. So wird für $E=kT$ der Wert von y gleich 1; das bedeutet 11 Proz. Verminderung der Orientierungspolarisation und dementsprechend nur 5,5prozentige Verminderung des Momentes. Warum die Energie E den scheinbar vorhandenen Zusammenhang mit der Dielektrizitätskonstante des Lösungsmittels zeigen soll, bleibt noch unklar.

In analoger Weise wird ebenfalls verständlich, warum der Kerr-Effekt in Flüssigkeiten pro Molekül gerechnet geringer wird als in Gasen. Bekanntlich hat sich herausgestellt, daß die Differenzen der Polarisierbarkeiten in verschiedenen Richtungen des Moleküls scheinbar abnehmen, wenn man zum flüssigen Zustand übergeht, während ihre Summe, die für die Refraktion maßgebend ist, nahezu konstant bleibt. Man kann auch hier wieder einen Reduktionsfaktor $R'(y)$ ausrechnen, der sich ebenfalls mit Hilfe der Langevin-Funktion darstellen läßt und dessen Entwicklung nach Potenzen von y die Form $R'(y) = 1 - \frac{2}{9} y^2 + \cdots$ hat. Nach dieser Formel sollte man also erwarten, daß für nicht zu starke Verminderungen der Effekt des Lösungsmittels auf den Kerreffekt doppelt so groß ausfallen wird als auf die Bestimmung der Molekularpolarisation wenigstens im einfachen Falle, wo die Orientierung im statischen Felde, welches den Kerreffekt hervorruft, hauptsächlich durch das Moment bestimmt wird.

Nun gibt Otterbein in der Tat an, daß der Kerreffekt von Monochlorbenzol, welches der Bedingung genügt, in Hexan gemessen, um 12,6 Proz. kleiner ist als der Stuartsche Gaswert. Demgegenüber wurde oben schon bemerkt, daß unter den gleichen Umständen die Verminderung der Molekularpolarisation nach Müller 6 Proz. beträgt.

Es hat nach alledem den Anschein, daß es mit Hilfe von einfachen Ansätzen möglich sein wird, das Verhalten von Flüssigkeiten quantitativ zu verstehen. Der Vergleich von Momentmessungen oder Kerreffektmessungen in Gasen und Flüssigkeiten liefert nach der oben skizzierten Auffassung ein Maß für die bei der Behinderung der freien Rotation auftretende potentielle Energie.

Mit Hilfe dieser Angaben sollte es dann fernerhin möglich werden, die spezifische Wärme sowie die sogenannten Rotationsbanden der Ramanstreuung in Flüssigkeiten besser zu deuten. Eine ausführliche Darstellung wird später an dieser Stelle veröffentlicht werden.

Zusatz bei der Korrektur: Soeben (Nature: **135**, 100, 1935, Nummer vom 19. Januar) erscheint eine Zuschrift von E. Groß und M. Vuks (Optical Institute, Leningrad), in welchem gerade aus Beobachtungen an „Rotationsbanden" auf die quasikristalline Struktur der Flüssigkeiten geschlossen wird.

z.Z. Lüttich, Chaire Francqui, 18. Januar 1935.

(Eingegangen 19. Januar 1935.)

Über die Dispersion der optischen Aktivität des Quarzes in beliebig zur optischen Achse geneigten Richtungen.

Von Cl. Münster und G. Szivessy.

Zusammenfassung.

Es werden für Quarz die Gyrationstensorkomponenten parallel und senkrecht zur optischen Achse für mehrere Wellenlängen des sichtbaren Spektralgebiets von 436 $m\mu$ bis 656 $m\mu$ gemessen. Für den Öffnungswinkel $2\overline{\beta}$ des Asymptotenkegels der Gyrationsfläche folgt, daß er keine merkliche Dispersion besitzt. Eine Quarzplatte, die kristallographisch so orientiert ist, daß ihre Normale mit der optischen Achse den Winkel $\overline{\beta}$ bildet, verhält sich somit im ganzen sichtbaren Spektralgebiet für senkrecht auffallendes paralleles Licht wie eine Platte aus einem nicht aktiven Kristall. Grundsätzlich dürfen nur solche Quarzplatten bei der Herstellung gewisser optischer Meßinstrumente (z. B. Soleilscher Kompensator) benutzt werden, während die (bisher üblich gewesene) Verwendung von parallel zur optischen Achse geschnittenen Quarzplatten bei hohen Präzisionsanforderungen zu merklichen Mängeln führt (vgl. § 8).

§ 1. Vorbemerkung über die Gestalt der Gyrationsfläche bei Quarz.

Nach der Born-Ewaldschen gittertheoretischen Kristalloptik wird das Drehungsvermögen der aktiven, nicht absorbierenden Kristalle durch einen symmetrischen Tensor, den Gyrationstensor g_{ik}, bestimmt, dessen Tensorfläche (Gyrationsfläche) im Koordinatensystem der optischen Symmetrieachsen x_1, x_2, x_3 durch die Gleichung

$$\sum_{i,k=1,2,3} g_{ik} x_i x_k = \pm 1 \quad (g_{ik} = g_{ki}) \qquad (1)$$

gegeben ist[1]); hierbei ist das Vorzeichen rechts so zu wählen, daß die Fläche reell wird. Die Tensorkomponenten g_{ik} sind von der Größenordnung des Verhältnisses Gitterkonstante zu Lichtwellenlänge und hängen in hier nicht näher zu erörternder Weise von den Eigenschwingungsamplituden und den Eigenfrequenzen des Kristallgitters sowie von der Frequenz des Lichtes ab.

Bei den optisch einachsigen Kristallen (mit Ausnahme der zur tetragonalen Tetartoëdrie

1) M. Born, Zeitschr. f. Phys. **8**, 402, 1922; Enzyklop. d. math. Wissensch. **5** (3), 596, Leipzig 1923; Lehrb. d. Optik, S. 218, Berlin 1932. Zusammenfassende Darstellung Handb. d. Phys., herausgeg. von H. Geiger u. K. Scheel, **20**, Kap. 11, Ziff. 104, Berlin 1929.

erster Art und Hemiëdrie zweiter Art gehörenden) wird die Gyrationsfläche (1) eine Rotationsfläche mit der optischen Achse als Rotationsachse[1]). Legen wir nun das Koordinatensystem $x_1\ x_2,\ x_3$ so, daß die x_1-Achse in die optische Achse fällt, so wird $g_{ik} = 0$ für $i \neq k$ und $g_{22} = g_{33}$; bei Einführung der Bezeichnungen $g_{11} = g_a$, $g_{22} = g_{33} = g_s$, $x_1 = a$, $x_2^2 + x_3^2 = s^2$ nimmt dann die Gleichung (1) die Form an

$$\sum_{h=a,\,s} g_h h^2 = \pm 1, \qquad (2)$$

Bei Quarz ist, wie wir an anderer Stelle gezeigt haben[2]), g_s von Null verschieden, außerdem besitzen g_a und g_s entgegengesetzte Vorzeichen. Die Gyrationsfläche besitzt somit bei Quarz die Gestalt zweier konjugierter Rotationshyperboloide mit der optischen Achse als Rotationsachse; die reelle Halbachse der Meridianhyperbel ist beim zweischaligen Rotationshyperboloid $|g_a|^{-1/2}$, beim einschaligen $|g_s|^{-1/2}$ und die Mantellinien des gemeinsamen Asymptotenkegels bilden mit der optischen Achse den durch

$$\operatorname{tg}^2 \bar{\beta} = -\frac{g_a}{g_s} \qquad (3)$$

bestimmten Winkel $\bar{\beta}$. Ein Meridianschnitt der Gyrationsfläche ist in der Figur dargestellt, auf die wir noch weiter unten (§ 7) S. 106 zurückkommen.

Die Aktivität G des optisch einachsigen Kristalls in einer Richtung r, die mit der optischen Achse den beliebigen Winkel β bildet, wird durch die Gyrationsfläche (2) wie folgt bestimmt: Es sei ϱ die Entfernung des Flächenmittelpunktes von demjenigen Punkte, in dem die durch den Flächenmittelpunkt parallel zu r gelegte Gerade die Fläche schneidet; dann wird $G = \varrho^{-1/2}$ oder (da $a = \varrho \cos\beta$, $s = \varrho \sin\beta$ ist)

$$G = g_a \cos^2\beta + g_s \sin^2\beta\,. \qquad (4)$$

G heißt der skalare Parameter der Gyration; er ist durch die Tensorkomponenten g_a und g_s bestimmt, von welchen die erstere für die Aktivität in Richtung der optischen Achse, letztere für die Aktivität in der dazu senkrechten Richtung maßgebend ist.

§ 2. Kristallographische Orientierung einer Quarzplatte, die in Richtung der Plattennormale keine Aktivität zeigt.

Da bei Quarz, wie bereits bemerkt, g_s von Null verschieden ist, so ist auch senkrecht zur optischen Achse $\left(\beta = \frac{\pi}{2}\right)$ eine durch $G = g_s$ gegebene Aktivität vorhanden. Die Aktivität verschwindet, wie aus (3) und (4) folgt, nur für solche Richtungen, die mit der optischen Achse den durch (3) bestimmten Winkel $\bar{\beta}$ bilden.

Dieses Verhalten ist deshalb bemerkenswert, weil man bei gewissen optischen Meßinstrumenten (z. B. beim Soleilschen Kompensator sowie bei manchen Halbschattenvorrichtungen) parallel zur optischen Achse geschnittene Quarzplatten benutzt und bei der Durchführung der Messungen dann seit jeher so verfährt, als ob diese Platten in Richtung der Plattennormale keine Aktivität zeigten, d. h. sich im senkrecht auffallenden, parallelen Lichte wie nicht aktive Kristallplatten verhielten. Dies ist aber keineswegs der Fall und würde nur bei solchen Quarzplatten zutreffen, deren Plattennormalen mit der optischen Achse den durch (3) bestimmten Winkel $\bar{\beta}$ bilden; das Übersehen dieses Punktes ist die Ursache für gewisse Mängel der erwähnten Meßanordnungen, die sich, wie demnächst an anderer Stelle gezeigt werden wird, bei höheren Präzisionsanforderungen störend bemerkbar machen.

Bei Quarz besitzt $\bar{\beta}$ nach unseren früheren Messungen für die Wellenlänge $\lambda = 510\ \mathrm{m}\mu$ den Wert $\bar{\beta} = 56°\,10'$. Aus den angegebenen meßtechnischen Gründen ist die Frage nach der Dispersion von $\bar{\beta}$ von gewisser Bedeutung. Über diese Dispersion soll im folgenden berichtet werden; sie wird, wie aus (3) folgt, durch die Dispersion der Tensorkomponenten g_a und g_s bestimmt, die von uns einzeln ermittelt wurden.

§ 3. Allgemeines über die Bestimmung von g_a und g_s.

Unsere Methode zur Bestimmung von g_a und g_s stützt sich auf die bekannte (und auch von der Gitteroptik gelieferte) Gesetzmäßigkeit, daß sich im Innern eines nicht absorbierenden, aktiven Kristalls in jeder Richtung r zwei elliptisch polarisierte Wellen ausbreiten, deren Schwingungsellipsen ähnlich sind, in entgegengesetztem Sinne durchlaufen werden und gekreuzte große Achsen besitzen. Letztere liegen bei einem optisch einachsigen Kristall parallel und senkrecht zu der durch r und die optische Achse bestimmten Ebene H. Die Welle, deren Schwingungsellipse mit ihrer großen Achse senkrecht zu H liegt, würde im Falle verschwindender Aktivität in die ordentliche Welle übergehen; die andere Welle entspricht der außerordentlichen Welle.

1) Vgl. Ziff. 105 des letzten Zitates der vorhergehenden Fußnote.

2) G. Szivessy u. Cl. Münster, Ann. d. Phys. (5) **20**, 703, 1934.

Für die Elliptizität k der „ordentlichen" Welle liefert die Gitteroptik bei einem positiv einachsigen Kristall (z. B. Quarz) für eine bestimmte Wellenlänge λ die Beziehung

$$k = \frac{1}{2G}\left\{\sqrt{(n_e^2 - n_0^2)^2 \sin^4\beta + 4G^2} - (n_e^2 - n_0^2)\sin^2\beta\right\}, \qquad (5)$$

in der n_0 und n_e den zu λ gehörenden ordentlichen bzw. außerordentlichen Brechungsindex des Kristalls und G den zu λ gehörenden, durch (4) gegebenen skalaren Parameter der Gyration bedeutet. Die Elliptizität der außerordentlichen Welle ist offenbar $-\frac{1}{k}$.

§ 4. Ermittelung der Dispersion von g_a.

Für $\beta = 0$, d. h. für parallel zur optischen Achse fortschreitende Parallelstrahlung von der Wellenlänge λ, folgt[1]) aus (5) die Beziehung

$$g_a = -\frac{n_0 \varrho \lambda}{\pi}, \qquad (6)$$

worin ϱ das zu λ gehörende spezifische Drehungsvermögen in Richtung der optischen Achse bedeutet. ϱ ist bekanntlich für Rechtsquarz positiv, für Linksquarz negativ; für g_a gilt somit das Umgekehrte.

Da n_0 und ϱ für einen sehr großen Spektralbereich mit großer Genauigkeit bekannt sind, kann g_a für die Wellenlängen dieses Spektralbereichs nach (6) ermittelt werden.

§ 5. Ermittelung der Dispersion von g_s.

Für $\beta = \frac{\pi}{2}$, d. h. für senkrecht zur optischen Achse fortschreitende Parallelstrahlung, folgt aus (4) und (5)

$$g_s = \frac{k}{1 - k^2}(n_e^2 - n_0^2). \qquad (7)$$

Da n_e ebenso wie n_0 (vgl. § 4) für die Wellenlängen eines großen Spektralbereichs bekannt ist, läßt sich g_s für eine bestimmte Wellenlänge λ nach (7) berechnen, falls der dieser Wellenlänge entsprechende Wert k gemessen wurde.

Die Messung von k $\left(\text{für } \beta = \frac{\pi}{2}\right)$ erfolgte in folgender Weise: Eine parallel zur optischen Achse geschnittene Quarzplatte wurde zwischen gekreuzte Polarisationsprismen (Polarisator und Analysator) gebracht und mit parallelem, senkrecht auffallendem Lichte von der Wellenlänge λ beleuchtet. Die Quarzplatte war in ihrer Ebene drehbar angeordnet und wurde zunächst in eine solche Stellung gebracht, daß H parallel zur Schwingungsebene des Polarisators lag. Drehte man sie nun, mit dieser Ausgangsstellung beginnend, so erhielt man bei einer vollen Umdrehung vier Stellungen, in welcher das aus der Platte austretende Licht linear polarisiert war; sie ließen sich mit Hilfe einer zwischen Quarzplatte und Analysator gebrachten Bravaisschen Doppelplatte auffinden, die dann „Halbschatten" zeigen mußte. Die diesen Stellungen entsprechenden, von der Ausgangsstellung aus gezählten Azimute der Quarzplatte bezeichnen wir als ihre Linearazimute. Je zwei aufeinanderfolgende Linearazimute liegen um 90° auseinander. Ist Δ das dem Betrage nach kleinste Linearazimut und wird sein Vorzeichen so gewählt, daß einem positiven Δ eine (in bezug auf die fortschreitende Strahlung) positive Drehung der Quarzplatte entspricht, so folgt für k die Beziehung

$$k = \frac{\operatorname{tg}\frac{\Delta}{2} \mp \sqrt{\operatorname{tg}^2\frac{\Delta}{2} - \operatorname{tg}^2 2\Delta}}{\operatorname{tg} 2\Delta}, \qquad (8)$$

in welcher Δ die Phasendifferenz bedeutet, um welche die „ordentliche" Welle gegenüber der „außerordentlichen" beim Durchlaufen der Platte vorausgeeilt ist; in (8) ist beim Wurzelzeichen das obere bzw. untere Vorzeichen zu nehmen, je nachdem $\operatorname{tg}\frac{\Delta}{2}$ positiv bzw. negativ ist[1]).

Die Messung der in (7) auftretenden Größe k ist somit nach (8) auf die Messung von Δ und Δ zurückgeführt. Die von uns hierfür benutzten Meßmethoden waren im wesentlichen dieselben,

[1]) Vgl. § 18 unserer in der letzten Fußnote zitierten Abhandlung.

[1]) An Stelle der Linearazimute könnte man auch die Symmetrieazimute wählen, d. h. diejenigen Azimute der Quarzplatte, bei welchen die Achsen der Schwingungsellipse des aus der Platte austretenden Lichtes parallel und senkrecht zu den Schwingungsrichtungen der gekreuzten Polarisationsprismen liegen; man kann sie auffinden, indem man bei der oben beschriebenen Anordnung an Stelle der Bravaisschen Doppelplatte eine dünne Soleilsche Doppelplatte verwendet und die Quarzplatte in ihrer Ebene so lange dreht, bis „Halbschatten" eintritt. Wir haben bei unseren Dispersionsmessungen die Linearazimute verwendet, weil diese bei den von uns benutzten Quarzplatten sicherer zu messen waren (vgl. § 15 und 16 unserer zitierten Abhandlung); außerdem ist die Halbschattenempfindlichkeit einer Soleilschen Doppelplatte unveränderlich, was bei Verwendung verschiedener Wellenlängen λ ungünstig ist, während sich die Halbschattenempfindlichkeit einer Bravaisschen Doppelplatte durch geeignete Änderung ihres Azimutes variieren läßt.

die wir in der bereits erwähnten Abhandlung dargelegt haben; bezüglich der Einzelheiten können wir daher auf die dortigen Angaben verweisen. Wir bemerken hier nur, daß wir zur Messung von g_s zwei dickere Linksquarzplatten und eine dünnere Rechtsquarzplatte benutzten. Bei ersteren mußte wegen ihrer Dicke aus den in jener Abhandlung besprochenen Gründen[1]) streng monochromatisches Licht zur Verwendung kommen; als Lichtquelle diente uns hierbei eine Quecksilberquarzlampe (für die Wellenlängen $\lambda = 436$ mμ, 546 mμ, 577 mμ und 579 mμ) sowie eine Wasserstofflampe (für die Wellenlänge $\lambda = 656$ mμ).

§ 6. Dispersion des skalaren Parameters der Gyration G.

Die Tensorkomponenten g_a und g_s wurden von uns nach den in den beiden vorigen Paragraphen angegebenen Methoden für die Wellenlängen 436 mμ, 546 mμ, 577 mμ, 579 mμ und 656 mμ ermittelt. Hierzu konnte noch der Wert herangezogen werden, den wir früher für $\lambda = 510$ mμ erhalten haben; für diese Wellenlänge ergab sich

$$\frac{g_s}{g_a} = -0{,}45 \qquad (9)$$

mit einem (durch die geringere Meßgenauigkeit von g_s bedingten) Fehler von $\pm 1{,}5$ Prozent. Für die übrigen Wellenlängen erhielten wir denselben Wert von $\frac{g_s}{g_a}$; die Meßgenauigkeit war hierbei allerdings namentlich für $\lambda = 436$ mμ und $\lambda = 656$ mμ geringer, weil die bei der Messung von g_s benutzte subjektive Halbschattenphotometrie im Blauen und Roten schwieriger durchzuführen war. Wir können jedoch mit Sicherheit sagen, daß die möglicherweise durch die Dispersion bedingten Abweichungen der Größe $\left|\frac{g_s}{g_a}\right|$ von 0,45 in dem Spektralintervall von 436 mμ bis 656 mμ jedenfalls kleiner sind als ± 2 Prozent. Innerhalb dieser Grenzen kann daher $\frac{g_s}{g_a}$ als achromatisch bezeichnet werden[2]). Dieses Ergebnis ist in Übereinstimmung mit den Messungen von Bruhat und Grivet[3]), die erst nach Abschluß unserer Untersuchung veröffentlicht wurden; durch sie wird die Konstanz von $\frac{g_s}{g_a}$ im anschließenden Spektralintervall von 254 mμ bis 436 mμ erwiesen[1]).

Der skalare Parameter der Gyration G, der die Aktivität für eine unter dem Winkel β gegen die optische Achse geneigte Richtung angibt, folgt aus (4), (6) und (9) für das angegebene Spektralintervall zu

$$G = -\frac{n_0 \varrho \lambda}{\pi}(\cos^2\beta - 0{,}45\sin^2\beta). \qquad (10)$$

Dieser Ausdruck ermöglicht, G für eine beliebige, durch β gegebene Richtung in seiner Abhängigkeit von λ zu errechnen; da das zweite Glied des Klammerausdrucks nach dem Gesagten mit einem Fehler von ± 2 Prozent behaftet ist, während n_0 und ϱ mit großer Genauigkeit bekannt sind, so wird der Ausdruck (10) um so brauchbarer, je kleiner β ist.

§ 7. Dispersion des Öffnungswinkels $2\bar{\beta}$ des Asymptotenkegels der Gyrationsfläche.

Wegen der merklichen Achromasie von $\frac{g_s}{g_a}$ folgt aus (3), daß auch der den halben Öffnungswinkel des Asymptotenkegels der Gyrationsfläche bestimmende Winkel $\bar{\beta}$ innerhalb des angegebenen Spektralintervalls nahezu achromatisch ist. Für $\bar{\beta}$ ergibt sich aus (3) und (9)

$$\bar{\beta} = 56^0 10'; \qquad (11)$$

die Abweichungen, die möglicherweise durch die Dispersion bedingt werden, sind nach den vorhin für $\frac{g_s}{g_a}$ angegebenen Grenzen jedenfalls kleiner als $\pm 15'$.

Eine Quarzplatte, die kristallographisch so orientiert ist, daß ihre Normale mit der optischen Achse den Winkel $\bar{\beta}$ bildet, deren Ebene somit senkrecht zu einer Mantellinie des Asymptotenkegels der Gyrationsfläche liegt, verhält sich nach § 2 für senkrecht auffallendes, paralleles Licht jedenfalls wie eine nichtaktive Kristallplatte. Wir wollen jetzt zeigen, daß eine Änderung des Winkels $\bar{\beta}$ um $\pm 15'$ nicht ausreicht, um die Aktivität der Platte merklich werden zu lassen.

1) Vgl. § 12 unserer zitierten Abhandlung.

2) Die Achromasie von $\frac{g_s}{g_a}$ ergibt sich in erster Annäherung aus den von der Bornschen Gitteroptik gelieferten Ausdrücken für g_s und g_a [M. Born, Zeitschr. f. Phys. **8**, 414, 1923; Enzyklop. d. math. Wissensch. **5** (3), 620, Leipzig 1923], indem man diese in Reihen entwickelt und jede Reihenentwicklung auf das erste Glied beschränkt.

3) G. Bruhat u. P. Grivet, C. R. **199**, 1034, 1934.

1) Die Meßgenauigkeit von g_s (und damit auch von $\frac{g_s}{g_a}$) war bei Bruhat und Grivet allerdings geringer als bei uns; sie betrug im Spektralintervall von 302 mμ bis 436 mμ rund 5 Proz. bis 7 Proz., im Spektralintervall von 254 mμ bis 302 mμ etwa 15 Proz.

Zu dem Zwecke betrachten wir eine Quarzplatte, deren Plattennormale mit der optischen Achse den beliebigen Winkel β bildet und denken uns die Quarzplatte wieder zwischen gekreuzten Polarisationsprismen in parallelem, senkrecht auffallendem, monochromatischem Licht. Die Quarzplatte werde (durch Drehen in ihrer Ebene) in eine solche Lage gebracht, daß H parallel oder senkrecht zur Schwingungsebene des Polarisators liegt. Die Intensität des aus dem Polarisator austretenden Lichtes ist in diesen Azimuten ein Minimum, weshalb wir sie Minimalazimute genannt haben. Dieses Minimum hat seinen kleinsten Wert Null nur dann, wenn in Richtung der Plattennormale keine Aktivität vorhanden ist; die Minimalazimute sind dann die sog. Auslöschungsazimute. In den Minimalazimuten ist das aus der Quarzplatte austretende Licht im allgemeinen elliptisch polarisiert und die große Achse der Schwingungsellipse ist gegen die Schwingungsebene des Polarisators geneigt; dies läßt sich dadurch zeigen, daß eine zwischen Quarzplatte und Analysator gebrachte dünne Soleilsche Doppelplatte keinen „Halbschatten" zeigt. Ist φ das Azimut der großen Ellipsenachse gegen die Schwingungsebene des Polarisators und ψ der Elliptizitätswinkel, so gelten die Beziehungen[1])

$$\left.\begin{aligned} \operatorname{tg} 2\varphi &= \frac{2k(1+k^2)\sin\Delta}{(1-k^2)^2+4k^2\cos\Delta} \\ \sin 2\psi &= \pm\frac{4k(1-k^2)}{(1+k^2)^2}\sin^2\frac{\Delta}{2} \end{aligned}\right| \quad (12)$$

in welchen k durch (5) gegeben ist und Δ die bereits angegebene Bedeutung besitzt; im Ausdruck für sin 2ψ ist das obere bzw. untere Vorzeichen zu nehmen, je nachdem H parallel bzw. senkrecht zur Schwingungsebene des Polarisators liegt.

Ist $\beta = \bar{\beta}$, so ist $k = 0$ und die Quarzplatte verhält sich wie eine nichtaktive Kristallplatte; das aus ihr austretende Licht ist linear polarisiert ($\psi = 0$) und seine Schwingungsrichtung liegt parallel zur Schwingungsebene des Polarisators ($\varphi = 0$).

Ist dagegen $\beta = \bar{\beta} + \delta\beta$, so sind φ und ψ bei beliebigem Δ von Null verschieden. Für $|\delta\beta| = 15'$ folgt aus unseren früheren, für die Wellenlänge $\lambda = 510\,m\mu$ ausgeführten Messungen[2]) $|k| < 4\cdot 10^{-5}$; wegen der Kleinheit von k folgt dann aus (12)

$$|\varphi| < |k|, \qquad |\psi| < 2|k|$$

oder

$$|\varphi| < 0{,}2' \qquad |\psi| < 0{,}4'.$$

$|\varphi|$ liegt also jedenfalls innerhalb der Fehlergrenzen, mit welchen die Auslöschungsazimute einer nichtaktiven Kristallplatte überhaupt bestimmt werden können[1]) und $|\psi|$ wird unmeßbar klein. Wir konnten in der Tat bei einer Quarzplatte, bei welcher β den Wert 55° 59′ ($\pm$10′) hatte, mit Hilfe der vorhin angegebenen Anordnung feststellen, daß bei ihr im ganzen sichtbaren Spektralgebiet $|\varphi|$ und $|\psi|$ auch bei Benutzung einer der empfindlichsten Meßmethoden[2]) unmeßbar klein waren.

Wir können somit sagen, daß eine Quarzplatte, deren Normale mit der optischen Achse den durch (11) gegebenen Winkel bildet, sich im ganzen sichtbaren Spektralgebiet für senkrecht auffallende Parallelstrahlung wie eine inaktive Kristallplatte verhält und daß die möglicherweise durch die Dispersion bedingten Änderungen $\delta\bar{\beta}$ nicht ausreichen, um die Aktivität des Quarzes merkbar werden zu lassen.

§ 8. Meßtechnische Folgerungen.

Zurückkehrend zu der Bemerkung in § 2 können wir jetzt sagen, daß die dort erwähnten Meßinstrumente (Soleilscher Kompensator und gewisse Halbschattenvorrichtungen) grundsätzlich aus Quarzplatten angefertigt werden müssen, deren Normalen mit der optischen Achse den durch (11) gegebenen Winkel $\bar{\beta} = 56°\ 10'$ bilden. Nur dann sind diese Meßinstrumente (für alle Wellenlängen des angegebenen Spektralgebietes) frei von Fehlern, die sich sonst bei hohen Präzisionsanforderungen infolge der Aktivität des Quarzes bemerkbar machen[3]).

Die für diese Meßinstrumente richtige kristallographische Orientierung einer Quarzplatte ist in der Figur durch P_1 angedeutet; bei dieser liegt die Plattenebene senkrecht zu einer Mantellinie

1) G. Szivessy u. C. Schweers, Ann. d. Phys. (5) **1**, 891, 1929 [Gleichungen (60) und (61)].

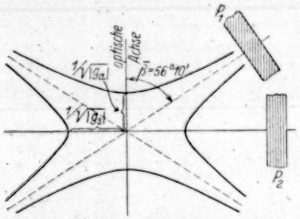
2) Wegen der geringen Dispersion von k genügt es für unsere Betrachtungen, den Wert von k für eine mittlere Wellenlänge unseres Spektralbezirkes heranzuziehen.

1) G. Szivessy u. Cl. Münster, Zeitschr. f. Phys. **47**, 357, 1928.

2) G. Szivessy und A. Dierkesmann, Zeitschrift f. Instrumentenkde **52**, 337, 1932.

3) Über diese durch die Aktivität senkrecht zur optischen Achse bedingten Fehler und einen Soleilschen Präzisionskompensator, der aus kristallographisch richtig orientierten Quarzplatten bzw. -keilen besteht und von gewissen, aber zum Teil bisher unaufgeklärt gebliebenen Mängeln der gebräuchlichen Instrumente dieser Art frei ist, wird demnächst an anderer Stelle berichtet werden.

des Asymptotenkegels der Gyrationsfläche, die Plattennormale bildet somit mit der optischen Achse den Winkel $\beta \cdot P_2$ zeigt dagegen eine parallel zur optischen Achse geschnittene Quarzplatte; aus solchen unrichtig orientierten Quarzplatten wurden bisher die erwähnten Meßinstrumente gefertigt.



Meridianschnitt der Gryationsfläche bei Quarz. (Die Schraffierungslinien bei P_1 und P_2 geben die Richtung der optischen Achse an.)

Der Notgemeinschaft der Deutschen Wissenschaft und der Helmholtzgesellschaft danken wir auch an dieser Stelle für die uns bei der Durchführung dieser Untersuchung zuteil gewordenen Zuwendungen.

Bonn, Physikalisches Institut der Universität, November 1934.

(Eingegangen 30. November 1934.)

Über eine Vorrichtung zur selbsttätigen Veränderung der Empfindlichkeit des Benndorfschen Registrierelektrometers.

Von Rudolf Steinmaurer.

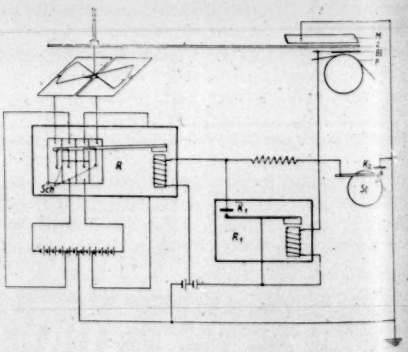
Vor etwa 30 Jahren wurde von H. Benndorf[1]) zum Zwecke luftelektrischer Dauermessungen ein mechanisch registrierendes Quadrantenelektrometer konstruiert, das weiteste Verbreitung fand und das wegen seiner bequemen Handhabung und der Billigkeit der mechanischen Registrierung auch heute noch in manchen Instituten Verwendung findet. Die Angabe einer an diesem Instrument anzubringenden Vorrichtung zur selbsttätigen Empfindlichkeitsumschaltung erscheint daher auch heute noch zeitgemäß.

Zur Aufzeichnung des normalen luftelektrischen Potentialgefälles (P.G.) verwendet man das Elektrometer meist mit einer Empfindlichkeit von einigen 100 Volt über den ganzen Bereich. Will man aber auch vollständige Kurven von gestörten Tagen erhalten, so erweist sich eine Umschaltungsmöglichkeit auf eine fünf- bis zehnfach geringere Empfindlichkeit als wünschenswert. Am einfachsten wird der Meßbereich durch Veränderung der Quadrantenspannung variiert. A. Sprung[1]) hat eine derartige Vorrichtung angegeben, welche bei den langjährigen Registrierungen des P.G. in Potsdam Verwendung fand. Hierbei erfolgt die Umschaltung durch eine Wippe, die elektromagnetisch betätigt wird, sobald der Zeiger einen am Rande angebrachten Kontakt schließt.

Diese Vorrichtung hat den Nachteil, daß keine selbsttätige Rückschaltung auf die normale hohe Empfindlichkeit vorgesehen ist. Diese muß durch den Beobachter von Hand aus erfolgen. Soll das Instrument aber mehrere Tage ohne Wartung bleiben können, so muß man, um nicht Einzelheiten in den ungestörten Tageskurven zu verlieren, für eine automatische Rückschaltung Vorsorge treffen. Eine solche ist im folgenden beschrieben.

Die Um- und Rückschaltung wird durch ein sog. Zweistromrelais besorgt. Wird der Strom durch den an den Rand des Bereiches kommenden Zeiger in der einen Richtung geschlossen, so wird der Anker angezogen und bleibt infolge des remanenten Magnetismus auch nach Öffnung des Stromes an den Polschuhen haften, wodurch die kleine Empfindlichkeit eingeschaltet bleibt. Wird der Strom in der Gegenrichtung durchgesendet, was durch einen auf dem Stundenrade des Uhrwerkes angebrachten Kontaktstift erfolgt, so wird durch Kompensierung des remanenten Magnetismus der Anker gelöst und die normale Empfindlichkeit wiederhergestellt.

Die genaue Schaltung ist aus der Figur ersichtlich. *Bl* ist einer der beiden an den Rändern, knapp



1) Siehe z. B. Müller-Pouillet, Lehrb. d. Phys., V, 1, S. 614f., 11. Aufl. — Dort auch Literaturnachweis.

1) A. Sprung, Physik. Zeitschr. **5**, 326, 1904.

über dem Papierstreifen P isoliert angebrachten Blechstreifen, M der Minutenkontaktbügel, Z der Elektrometerzeiger. Gelangt der Zeiger an den Rand, so wird über ihn beim Herunterschlagen des Bügels ein Strom geschlossen und das Zwischenrelais R_1, das schon auf 1 bis 2 mA anspricht, betätigt. Dieses schließt seinerseits über den Kontakt K_1 das Zweistromrelais R, welches mittels der Schleiffedern *Sch* die Umschaltung der Quadrantenbatterie vornimmt. Die Rückschaltung erfolgt durch den Kontakt K_2 auf dem Stundenrade St, der 30 Minuten gegen den Stundenkontakt (nicht gezeichnet) versetzt ist. Die kleine Empfindlichkeit kann also höchstens eine Stunde lang eingeschaltet bleiben. Dauert die Störung des P.G. noch weiter an, so erfolgt, nachdem der Zeiger wieder an den Rand gegangen ist, sofort eine neue Umschaltung für eine weitere Stunde. Selbstverständlich können Um- und Rückschaltung jederzeit auch von Hand aus vorgenommen werden.

Auf dem Streifen sind die Umschaltungen durch Sprünge leicht erkennbar. Die Rückschaltungen liegen stets genau in der Mitte zwischen zwei Stundenmarken. Hat der Apparat sogleich wieder umgeschaltet, so ist dies durch einen vereinzelt stehenden Punkt am Rande ersichtlich.

Mit dieser Zusatzanordnung eignet sich das Elektrometer zur Aufzeichnung aller kleinen und mittleren Störungen. Nahgewitterfelder sind natürlich nicht lückenlos registrierbar. Die beschriebene Vorrichtung wurde an einem Benndorf-Elektrometer, das in der Station für Ultrastrahlenforschung am Hafelekar bei Innsbruck aufgestellt ist, im Mai d. J. angebracht und hat bisher einwandfrei gearbeitet.

Für die Bereitstellung von Institutsmitteln und für die Überlassung des Elektrometers habe ich den Herren Prof. Hess und v. Lerch zu danken.

Innsbruck, Institut f. Strahlenforschung, 31. Oktober 1934.

(Eingegangen 9. November 1934.)

Über den thermischen, vom magnetischen Felde hervorgerufenen Effekt in anisotropen Flüssigkeiten und den Einfluß des elektrischen Feldes auf denselben.

Von M. Mięsowicz und M. Jeżewski.

In einer im Jahre 1919 veröffentlichten Arbeit haben Moll und Ornstein einen thermischen Effekt beschrieben, der vom magnetischen Felde im *p*-Azoxyanisol (in flüssigkristallinischer Phase) hervorgerufen wird[1]). Sie haben eine Silberplatte in einem kleinen goldenen Becher untergebracht, an die ein Konstantan- und ein Manganindraht gelötet waren, wodurch die Temperatur der Silberplatte mit Hilfe eines Galvanometers gemessen wurde. Der Becher war mit *p*-Azoxyanisol gefüllt. Nach Erregung des magnetischen Feldes, dessen Kraftlinien senkrecht zur Platte verlaufen, zeigte das Thermoelement eine Temperaturerhöhung, die nach Ausschalten des Feldes zurückgeht.

Bei Gelegenheit von Leitfähigkeitsmessungen an *p*-Azoxyanisol im magnetischen und elektrischen Felde haben wir auch Versuche über die Änderungen der Temperatur im *p*-Azoxyanisol beim Ein- und Ausschalten des magnetischen Feldes ausgeführt und nachher dieselben in verschiedenen elektrischen Feldern wiederholt. Über die Resultate dieser Versuche, die sehr interessante Erscheinungen festgestellt haben, wollen wir hier berichten.

Die Versuchsanordnung war folgende: Der untersuchte Körper befand sich in einem prismatischen Messinggefäß mit einer Messingplatte in der Mitte. Die Entfernung zwischen der inneren Platte und den Gefäßwänden war 2 mm. Im Ausschnitte in der Mitte der Platte befand sich eine Lötstelle des Eisen-Konstantan-Thermoelementes in einem dünnen Glasröhrchen (Fig. 1).

Fig. 1. Versuchsanordnung.

Die andere Lötstelle befand sich in schmelzendem Eis. Die thermoelektrische Kraft wurde mittels des Kompensationsapparates von Hartmann und Braun, Westonschen Normalelementes und Siemensschen Galvanometers von der Empfindlichkeit 10^{-9} A pro Skalenteil gemessen. In solcher Weise können wir Änderungen der Temperatur von 0,02° beobachten. Das Gefäß befand sich in einem Thermostat mit automatischer Regulierung der Temperatur. Dank einem sehr empfindlichen Temperaturregler überstiegen die Schwankungen der Temperatur in der Zeit, die zu einem Versuch nötig war (etwa 10 Minuten) 0,02° nicht. Das Gefäß mit dem Thermostat befand sich zwischen den Polen eines Edelmannschen Elektromagneten.

Wir können die Beobachtungen von Moll und Ornstein im allgemeinen bestätigen. Quantitativ sind aber unsere Resultate mit denen der eben erwähnten Verfasser nicht im Einklang, soweit man das aus ihren Angaben beurteilen kann (in ihrem Bericht haben wir keine Zahlenangaben gefunden, nur ihre Fig. 2

1) W. H. Moll u. L. S. Ornstein, Proc. Acad. Amsterdam **21**, 259, 1919.

gibt annähernd die Größe der Temperaturänderungen an). Der Effekt ist nach Moll und Ornstein von der Größenordnung 0,1°, wir haben dagegen den Effekt von der Größenordnung 1° gefunden.

Das Einschalten des magnetischen Feldes von 2300 Gauß, dessen Kraftlinien senkrecht zur Platte verlaufen, ruft eine ziemlich langsame Erhöhung der Temperatur hervor, die im p-Azoxyanisol bei 121,2° C 1,05° betrug. Die Zunahme der Temperatur ist umkehrbar. Bei sofortigem Ausschalten des magnetischen Feldes kehrt die Temperatur zum früheren Wert zurück. Wenn man aber nach Einschalten des magnetischen Feldes das Ausgleichen der Temperatur abwartet und dann das Feld ausschaltet, beobachtet man eine Abnahme der Temperatur. Der Effekt nimmt mit steigender Temperatur ab und verschwindet nach Übergang in die isotrope Phase.

Das magnetische, zur Wand parallele Feld ruft keinen Effekt hervor.

Da das elektrische Feld in ähnlicher Weise wie das magnetische Feld orientierende Wirkungen auf die Moleküle der flüssigen Kristalle ausübt, könnten wir daraus schließen, daß auch das elektrische Feld Änderungen der Temperatur hervorrufen sollte. Die Versuche mit elektrischem Felde haben jedoch kein sicheres Resultat gegeben. Wahrscheinlich ruft das elektrische Feld auch eine umkehrbare Erhöhung der Temperatur hervor, aber der Joulesche Effekt hat das gleiche zur Folge, und man kann die Effekte nicht trennen.

Wir konnten dagegen sehr interessante Änderungen des magnetothermischen Effektes unter dem Einfluß des elektrischen Feldes beobachten. Schaltet man nämlich ein elektrisches Feld ein (dessen Kraftlinien natürlich immer senkrecht zur Platte verlaufen) und, nach Stabilisierung der Temperatur, ein zur Platte senkrechtes magnetisches Feld dazu, beobachtet man zwar eine Erhöhung der Temperatur, die aber mit zunehmendem elektrischen Felde immer kleiner ist. Bei einem Feld über 2000 V/cm ist der Effekt schon fast unmerklich klein. Die Tabelle I und Fig. 2 geben die Abhängigkeit des thermischen Effektes, der vom senkrechten magnetischen Feld 2300 Gauß hervorgerufen wird, vom elektrischen Felde an.

Wie oben erwähnt ist, ruft ein zur Platte paralleles magnetisches Feld keinen thermischen Effekt hervor. Anders aber verhält sich die Sache, wenn vorher ein elektrisches Feld angelegt wird. Man bekommt dann bei Erregung des magnetischen (parallelen) Feldes eine Erniedrigung der Temperatur. Die Erniedrigung nimmt mit wachsendem elektrischen Felde zuerst zu, im Felde von etwa 500 V/cm weist der

Tabelle I.

Das magnetische und elektrische Feld ⊥ zur Wand. Temperatur 121,2° C.

Intensität des elektrischen Feldes in V/cm	Die Zunahme der Temperatur im magnetischen Felde 2300 Gauß in ° C
0	1,05
100	0,95
200	0,63
400	0,37
600	0,25
800	0,20
1000	0,13
1200	0,10
1400	0,08
2000	0,07

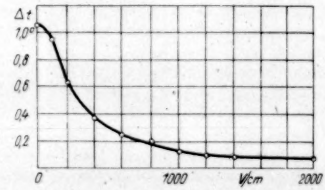


Fig. 2. Abhängigkeit des thermischen Effektes bei 2300 Gauß (Magneffeld ⊥ zur Wand) von der elektrischen Feldstärke.

Effekt ein Maximum auf, bei noch stärker zunehmendem Felde nimmt er ab. Tabelle II und Fig. 3 geben die Abhängigkeit des Effektes, der vom zur Wand parallelen magnetischen Feld hervorgerufen ist, vom elektrischen Felde an.

Tabelle II.

Das magnetische Feld ∥ zur Wand. Temperatur 121,2° C.

Intensität des elektrischen Feldes in V/cm	Die Abnahme der Temperatur im magnetischen Felde von 2300 Gauß in ° C
0	0
150	0,04
200	0,10
300	0,42
400	0,55
600	0,53
800	0,45
1000	0,40
1200	0,30
1600	0,17
2000	0,13

Fig. 3. Abhängigkeit des thermischen Effektes bei 2300 Gauß (Magnetfeld ∥ zur Wand) von der elektrischen Feldstärke.

Die beiden Effekte, der des senkrechten und der des parallelen Feldes, nehmen mit wachsender Temperatur ab. Nach Übergehen in die flüssig-isotrope Phase (oberhalb des Klärpunktes) verschwinden sie gänzlich. Tabelle III und Fig. 4 geben die Abhängigkeit des Effektes von der Temperatur im zur Wand parallelen magnetischen Felde bei einer Intensität des elektrischen Feldes von 500 V/cm an.

Tabelle III.

Das elektrische Feld von 500 V/cm.

Temperatur in ° C	Der Effekt im magnetischen Felde von 2300 Gauß ∥ zur Wand in ° C
121,3	−0,53
124,1	−0,53
127,0	−0,53
129,9	−0,50
132,7	−0,34
	(Klärpunkt 135,5)
135,7	0
138,1	0

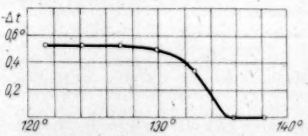


Fig. 4. Abhängigkeit des thermischen Effektes von der Temperatur; Magnetfeld ∥ zur Wand, elektrisches Feld 500 V/cm.

Dieselben thermischen Effekte, nur etwas größere, haben wir bei *p*-Azoxyphenetol festgestellt. Es unterliegt für uns keinem Zweifel, daß bei allen mesomorphen Körpern in nematischer Phase dieselben Erscheinungen auf.

Die beobachteten Tatsachen können wir gut auf Grund der Annahmen erklären, die auch zur Erklärung des Einflusses des magnetischen und elektrischen Feldes auf die Dielektrizitätskonstante, Leitfähigkeit und andere Eigenschaften der nematischen Körper nötig sind. Um alle diese Erscheinungen zu erklären, muß man annehmen, daß die Moleküle der nematischen Körper stark dielektrisch-diamagnetisch und optisch-anisotrop sind[1]). Man muß auch annehmen, daß sie feste elektrische Momente haben[1]). Die optische Achse, die Achse des kleinsten Diamagnetismus und der kleinsten Dielektrizitätskonstante fallen zusammen. Auch die Achse des Dipols stimmt ungefähr (oder genau) mit der optischen Achse überein. Wir werden diese ausgezeichnete Richtung kurz „die Achse des Moleküls" nennen.

Es ist bekannt, daß in der Nähe der Wand die Moleküle der nematischen Flüssigkeiten mit ihren Achsen sich parallel zur Wand zu stellen gezwungen sind. Die orientierenden Kräfte nehmen allmählich mit wachsendem Abstand von der Wand ab. In größerer Entfernung sind sie zu klein, um die Moleküle zu orientieren, aber in der Randschicht stehen ihre Achsen parallel zur Wand. Wenn man ein senkrechtes magnetisches Feld erregt, sind die Moleküle zur senkrechten Stellung gezwungen. Sie drehen sich um, und die Kräfte des magnetischen Feldes leisten eine Arbeit gegen die orientierenden, von der Wand herrührenden Kräftepaare. Wenn der Prozeß adiabatisch verläuft, muß die innere Energie des Systems zunehmen. Nach Abschalten des Feldes stellen sich die Moleküle wieder parallel zur Wand. Die inneren Kräfte leisten eine äußere Arbeit, die Temperatur muß abnehmen. Es ist also das Umdrehen der Moleküle aus der parallelen in die senkrechte Stellung mit Erhöhung der Temperatur verbunden, der Übergang dagegen aus der senkrechten in die parallele Stellung mit Erniedrigung der Temperatur. Im starken elektrischen Felde sind die Moleküle parallel zum Feld, also senkrecht zur Wand gestellt. Es ist klar, daß das Einschalten des senkrechten magnetischen Feldes bei Anwesenheit des starken elektrischen Feldes keinen oder nur einen sehr kleinen Effekt hervorrufen kann. Bei allmählich zunehmendem elektrischen Felde nimmt der Effekt vom maximalen beim Feld o bis zum sehr kleinen (Kurve der Fig. 2) ab.

Das parallele magnetische Feld verstärkt die Richtkräfte der Wand, die Moleküle kehren sich aus der senkrechten, durch das elektrische Feld hervorgerufenen Stellung in die parallele, was mit Abnahme der Temperatur verbunden ist. Ein genügend starkes elektrisches Feld aber (höher als 2000 V/cm) hält die Moleküle so fest, daß das parallele magnetische Feld keine Änderung der Richtung mehr, also wieder keine Änderung der Temperatur hervorruft.

1) M. Mauguin, Les cristaux liquides. Les progres de la Physique Moleculaire, Paris, Gauthier-Villars, 1914, S. 74; F. Stumpf, Jahrb. d. Radioakt. u. Elektronik **15**, 1, 1918; M. Jeżewski, Le Journal de Phys. et le Radium **5**, 59, 1924; W. Kast, Ann. d. Phys. **73**, 145, 1924; M. Jeżewski, Zeitschr. f. Phys. **40**, 153, 1926; **51**, 159, 1928; **52**, 268, 1928; **52**, 878, 1929; Zeitschr. f. Kristallographie (Flüssige Kristalle) **79**, H. 1/4, 1931.

1) L. S. Ornstein, Zeitschr. f. Kristallogr. **79**, 105, 1931; siehe Diskussion in der Zeitschr. f. Kristallogr. **79**, 314–318, 1931.

Krakau, Physikalisches Institut der Bergakademie.

(Eingegangen 7. November 1934.)

BESPRECHUNGEN.

Hermann Fricke, Die im Innern erdähnliche Sonne, eine neue Anschauung von Äther, Schwerkraft und Sonne. 8°. 72 S. m. 10 Abb. Weimar 1934. Verlag R. Borkmann. RM 1.25.

Der Verfasser stellt in Gegensatz zu dem gewohnten physikalischen Weltbild eine eigene Auffassung von Äther und Schwerkraft. „Der ‚ruhende' Äther ist genau wie die ruhende Luft eine Substanz, deren Teilchen sich regellos, aber gleichförmig nach allen Richtungen bewegen. Wo die Bewegungen in bestimmten Richtungen überwiegen, beobachten wir Kraftfelder. Die Bewegung der Sterne im Äther ist den Bewegungen von Luftballonen in der Luft vergleichbar. Ebenso schwer wie in Luftballonen der Wind zu beobachten ist, ist bei der Erdbewegung ein Ätherwind zu beobachten – das ist der Sinn des Versuchs von Michelson. Aus diesem Verhalten darf man aber kein Weltpostulat ableiten, das den Äther ‚abschafft'. Denn auf der Erde beobachten wir den Wind natürlich überall, nämlich als Kraftfeld" (S. 32, die Unterstreichungen rühren vom Referenten her).

„Die Äthersubstanz besitzt zweifellos eine unzerstörbare innere Bewegung. Aber es ist ein Irrtum, wenn man meint, sie müsse deshalb ‚reibungslos' sein. Die Reibung ist nach der Definition in Auerbachs Wörterbuch der Physik der Widerstand gegen eine Verschiebung benachbarter Schichten gegeneinander. Das ist aber dasselbe wie ‚Zusammenhang' oder ‚Kontinuität'. Dieser Zusammenhang aber bewirkt, daß die Bewegung ihre Form und Richtung fortgesetzt ändert, ohne ihre Größe an sich zu verändern. Die Bewegungsenergie bleibt konstant" (S. 13).

„Die Urphänomene der Welt sind Strömung und Reibung im Äther. Da aber Ätherströmung dasselbe wie Kraft ist, kann man auch sagen Kraft und Widerstand. Überall in der Welt erkennen wir den Rhythmus, der durch Kraft und Widerstand oder Gegenströmung entsteht" (S. 32).

„Maxwell erkannte nun, als eifriger Angler die Strömungen der schottischen Bergflüsse beobachtend, daß die Kraftlinien sich als Wirbelfäden einer unelastischen Flüssigkeit deuten : ließen" (S. 12). „Unelastisch" bedeutet hier wohl „unzusammendrückbar", da doch Maxwell zu dem in Frage kommenden Vergleich solche Flüssigkeiten heranzieht. (Freilich spricht er von deren Strom-, nicht von den Wirbellinien.) Es ist bemerkenswert, wie die im ersten Zitat erwähnte gaskinetische Auffassung vom Äther sich hier in die Behauptung der Inkompressibilität verwandelt.

Den Übergang zur Theorie der Sonne vermittelt ein Gesetz, welches besagt, „daß die Gashüllen auf den Oberflächen der Weltkörper Eigentemperaturen besitzen, die der dort herrschenden Schwerkraft proportional sind" (S. 23). „Die Entstehung eines der Schwerkraft proportionalen Druckes und einer diesem Druck entsprechenden Temperatur ist an sich einleuchtend, denn Druck und Temperatur hängen eng zusammen und sind beide dem Quadrat der Geschwindigkeit v der Luftmoleküle proportional. Unser Gesetz besagt also, daß die Geschwindigkeit v der Moleküle eine Funktion der Fallbeschleunigung sei und läßt sich auf die Form $v^2 \sim G$ bringen, worin G die Schwerkraft oder Fallbeschleunigung auf dem betreffenden Weltkörper bedeutet. Nun läßt sich aber auch das Galileische Fallgesetz in der Form $v^2 \sim Gh$ schreiben. Es bleibt also nur noch zu begründen, warum der Einfluß der Fallhöhe h in unserem neuen Gesetz nicht in die Erscheinung tritt. Die Ursache ist vermutlich die, daß es sich nicht um den Fall im freien Raume, sondern im widerstehenden Mittel handelt, als Fallhöhe also nur die freie Weglänge der Moleküle in Betracht kommt. Diese aber hängt nur noch von den Gasgesetzen ab, und ihr Einfluß bleibt auf den verschiedenen Weltkörpern daher konstant" (S. 27 bis 28). Zur empirischen Bestätigung seines Gesetzes kann der Verfasser allerdings (S. 24–26) nur die Verhältnisse auf der Sonne und der Erde heranziehen, da ihm bei den anderen Planeten die Temperaturmessungen fehlen. Aber ebensowenig sind ihm entgegenstehende Beobachtungen bekannt (S. 25/26). Und so fährt er (S. 26 unten) fort: „Legt man unser Gesetz also zunächst einmal probeweise den Erscheinungen zugrunde, so ergeben sich überraschend einfache Erklärungen für bisher unverständliche Beobachtungen."

Eine solche Anwendung des Gesetzes ist nun die Theorie, die Sonne besitze einen kühlen, erdähnlichen Kern, und ihre hohe Temperatur sei auf eine dünne äußere Schicht beschränkt. Diese Schicht sei so dünn, daß sie durch Löcher, die Sonnenflecken, hindurch den inneren, dunklen Kern sehen läßt. Da nach den Strahlungsmessungen der Astronomen die Temperatur in diesen dunklen Teilen der Sonnenflecken immer noch über 4500° abs. liegt[1]) (was dem Verfasser wohl entgangen ist), muß man allerdings schon stark tropische Teile der Erde zum Vergleich heranziehen.

Im vierten und letzten Teil der Schrift setzt sich der Verfasser für Goethes Meteorologie ein, welche bekanntlich die Barometerschwankungen als Veränderungen der Schwerkraft deutet. Er weist (S. 71) auf v. Fickers „völlig verfehltes" „Verdammungsurteil" in den „Naturwissenschaften" von 1932 hin und kündigt an, der Kampf um den „Physiker Goethe" sei keineswegs beendet, sondern habe eben erst begonnen.

Geschmückt ist die Schrift mit den Porträts Newtons, „der durch seine Lehre von der reibungslosen Trägheitsbewegung der Gestirne die ätherfeindliche Richtung in der theoretischen Physik begründete", sowie Goethes, „der den ‚Irrtum Newtons' bekämpfte und den Zugang zu einer neuen Meteorologie fand"; ferner mit einigen Photogrammen von Sonnenflecken und (Abb. 8) von „Wirbeln in der Umgebung von Sonnenflecken". Die Unterschrift besagt: „Aus emporgeschleuderten Salzwassermengen (Protuberanzen) befreite Metallatome (bes. *Ca*) lassen die glühende Wasserstoffhülle aufleuchten."

Hiermit ist über den sachlichen Inhalt der Schrift wohl genug gesagt. Das andere in ihr zu besprechen, scheint mir danach nicht notwendig.

[1]) Siehe z. B. E. Petit u. S. B. Nicholson, Astrophys. Journ. **71**, 153, 1930. Laue.

A. Haas, Physik des Tonfilms. Kl.-8°. 74 S. Mit 34 Abb. Leipzig 1934. B. G. Teubner. Geb. RM 2.20.

Wie immer, wenn man ein Buch von A. Haas zur Hand nimmt, so ist man auch bei dem Büchlein vom Tonfilm überrascht, auf wie wenig Raum

sich eine solche Menge von Tatsachen unterbringen läßt. In dem Werkchen, das sich an den Laien, besser gesagt an den gebildeten Laien wendet, wird man alle wichtigen Dinge gesagt bekommen, die man, in viel größerer Ausführlichkeit natürlich, aus den wichtigsten Werken über Tonphotographie und Tonfilmwiedergabe kennt.

Hörfläche, Dezibel, Druck- und Geschwindigkeitsmikrophone, Verstärker, optische Tonaufzeichnung, Sprossen- und Zackenschrift, Klartonverfahren und viele andere Dinge fallen beim Überblättern des 67 Seiten Text enthaltenden Bändchens ins Auge. Daß diese starke Konzentrierung eines so umfangreichen Fachgebietes nicht ganz spurlos am Text vorübergegangen ist, dürfte nur ein kleiner Schönheitsfehler sein, der denjenigen, der sich schnell über die Probleme des Tonfilms unterrichten will, nicht abhalten wird, sich des Büchleins zu bedienen. R. Goldammer.

W. Kaufmann, Angewandte Hydromechanik. Zweiter Band. Ausgewählte Kapitel aus der technischen Strömungslehre. Gr.-8°. VII und 293 Seiten. Mit 210 Textabbildungen. Berlin 1934. J. Springer. RM 16.50, geb. RM 18.—.

Während der erste Band des vorliegenden Lehrbuches (vgl. diese Zeitschr. **32**, 875, 1931) eine Einführung in die allgemeinen theoretischen Grundlagen bot, bringt der zweite die nähere Behandlung technisch wichtiger Strömungsprobleme: Ausfluß und Überfall, Strömung in geschlossenen Leitungen, Strömung in offenen Gerinnen, Wellenbewegung, Grundwasserbewegung, hydrodynamische Theorie der Schmiermittelreibung, Elemente der Tragflügel-, Propeller- und Kreiselradströmung, Schiffswiderstand, die Belastung von Bauwerken durch Windkräfte (dieses Kapitel bearbeitet von O. Flachsbart).

Als Hauptvorzug dieses zweiten Bandes möchte ich die Lebendigkeit der Darstellung nennen. Sie ist durch eine sehr glückliche Mischung von Theorie, allgemeinen Erfahrungen und Behandlung des technisch Wichtigen gekennzeichnet. Kleine Überschneidungen mit dem Inhalt des ersten Bandes treten demgegenüber zurück. Sie ließen sich wohl deswegen nicht vermeiden, weil in dem ersten Bande manchmal bereits über die theoretischen Grundlagen hinausgegangen worden war. Beide Bände zusammen bieten jedenfalls außerordentlich viel und lassen kaum einen Wunsch unberücksichtigt (nur der „Schiffswiderstand" ist etwas kurz weggekommen). Man muß das Buch dem Physiker und dem Ingenieur gleich warm empfehlen. L. Schiller.

M. Liwschitz, Die elektrischen Maschinen. III. Band. Berechnung und Bemessung. Gr.-8°. VIII und 409 S. Mit 307 Abb. im Text. Leipzig und Berlin 1934. B. G. Teubner. Gebunden RM 22.50.

Auf die beiden ersten Bände (Allgemeine Grundlagen, Konstruktion und Isolierung) folgt nun der Schlußband, der die für die Berechnung und Bemessung elektrischer Maschinen und Transformatoren maßgebenden Gesichtspunkte erörtert und den Rechnungsgang an Hand praktischer Beispiele in klarer und leicht faßlicher Weise zeigt. Wenn sich dieser Band, wie der zweite, in der Hauptsache an den Elektro-Ingenieur wendet, so findet sich in ihm doch auch vieles für den Physiker, der sich für die grundsätzlichen Fragen des Elektromaschinenbaus interessiert oder selbst kleinere Maschinen und Transformatoren anfertigen will. Darstellung und Ausstattung ist wie bei den vorhergehenden Bänden vorzüglich. Flegler.

K. Menninger, Zahlwort und Ziffer. Aus der Kulturgeschichte unserer Zahlsprache, unserer Zahlschrift und des Rechenbrettes. 8°. X und 365 S. Mit 170 Abbildungen. Breslau 1934. F. Hirt. RM 7.—, geb. RM 9.—.

Das Buch bringt in allgemein verständlicher fesselnder Form und bereichert durch zahlreiche interessante Abbildungen eine Fülle kulturgeschichtlichen Stoffes. Seine im Vorwort ausgesprochene Absicht, die Verbundenheit der Wissenschaft von den Zahlen mit dem Werden der Kultur, vor allem der des deutschen Volkes, deutlich zu machen und zugleich dem Leser Freude zu bereiten, hat der Verfasser trefflich erreicht. Dem Buch möchten wir weite Verbreitung wünschen. Haupt.

Pierre Copel, Eléments d'optique géométrique. À l'usage des candidats aux grandes écoles. 8°. VII und 206 S. Mit 127 Figuren. 1933. Gauthier-Villars. Frcs. 25.—.

Ein Schulbuch, das nur die allerersten Grundlagen der geometrischen Optik überaus breit behandelt. Es gibt so viele deutsch geschriebene Bücher dieser Art, daß es mir nicht richtig scheint, irgendein empfehlendes Wort dieser Anzeige hinzuzufügen. Jentzsch.

NACHRICHTEN.

Am 22. Januar 1935 beging Präsident Professor Dr. Friedrich Paschen seinen 70. Geburtstag. Vor zehn Jahren haben seine Freunde und seine Schüler ihm in einem stattlichen Sonderheft der Annalen der Physik Arbeiten aus seinem Tübinger Institut und andere Untersuchungen, die durch seine spektroskopischen Forschungen befruchtet waren, gewidmet. Seitdem hat er noch acht Jahre lang bis zum April 1933 die Physikalisch-Technische Reichsanstalt geleitet und sie durch schwere wirtschaftliche Zeiten glücklich hindurch geführt. Es gelang ihm nicht nur die experimentellen Mittel dieses Instituts wesentlich zu erhöhen, sondern auch neue Laboratorien einzurichten, wie das rasch

allgemein bekanntgewordene Kältelaboratorium und das spektroskopische Laboratorium. Letzteres gehört seitdem zu den allerbedeutendsten seiner Art. Hier hat Paschen zusammen mit seinen engeren Mitarbeitern und einer großen Zahl von wissenschaftlichen Gästen aus allen Ländern eine Reihe bedeutender spektroskopischer Untersuchungen ausgeführt. Aus der großen Zahl der in diesen Jahren von ihm ausgeführten oder auf seine Anregung entstandenen Arbeiten (siehe auch die Tätigkeitsberichte der PTR: Abteilung Laboratorium des Präsidenten) seien nur die wichtigsten herausgegriffen. In den kondensierten Funkenentladungen, den früher üblichen Lichtquellen zur Erzeugung der Spektra positiver Ionen, treten nur die ersten Serienglieder auf, und auch diese sind so verbreitert, daß die Strukturbestimmung enger Liniengruppen unmöglich ist. In seinem Laboratorium wurde die von ihm in die Spektroskopie eingeführte Glimmentladung im Innern der Zylinderkathode als Lichtquelle für die Spektra positiver Ionen ausgearbeitet und bei zahlreichen Untersuchungen angewandt. Diese Untersuchungen erstrecken sich über den ganzen Spektralbereich vom Ultrarot bis ins äußerste Ultraviolett, für das unter anderem mehrere Vakuumspektrographen größerer Dispersion gebaut wurden. Von den bis in alle Einzelheiten erforschten Spektren seien nur einige genannt: *Al* II, *Zn* II, *Cd* II, *Hg* II, *He* II, *Pb* II, *In* II, *Ga* II, *Ra* II und *Si* III. Daneben wurde eine Reihe von Bogenspektren untersucht mit lichtstarken Glimmentladungen und Vakuumbogenlampen. Es gelang Paschen, Anregungszustände des Atoms aufzufinden, bei denen sich neben dem Leuchtelektron ebenfalls innere Elektronen in einem angeregten Zustand befinden. Hier seien folgende Spektra erwähnt: *O* I, *S* I, *Ra* I, *Sb* I, *As* I, *Be* I, *Mg* I, *Al* I, *He* I, *Kr* I, *Ar* I, *Xe* I, *B* I, *Ne* I und *H* I. Neben diesen Untersuchungen der gröberen Struktur der Linienspektra wurden mit allen Mitteln der spektroskopischen Technik die Hyperfeinstrukturen der Spektrallinien im Zusammenhang mit Isotopie und Kernmoment gemessen. In Paschens Laboratorium gelang Hansen der spektroskopische Nachweis der Neonisotopen, der Ausgangspunkt zur Bestimmung der Isotopen aus den Feinstrukturen der Spektrallinien. Wichtige Untersuchungen über die Kernmomente der Elemente reihen sich an. Hier sind zu nennen: *Cu, Au, Al, Sb, Ga, As, Mn, Re, Pr* und *H*, die mit Perot-Fabry-Etalon, Lummer-Gehrcke-Platte und dem reflektierenden Stufengitter erforscht wurden.

Nach seinem Ausscheiden aus der Reichsanstalt setzte Präsident Paschen diese Untersuchungen als Gast der Reichsanstalt fort. Es gelang ihm, insbesondere im letzten Jahr mit den verbesserten photographischen Platten und dem großen Gitter im Ultrarot die Feinstrukturen zahlreicher *Al* II- und *In* II-Linien zu bestimmen und neuartige Zusammenhänge zwischen Hyperfeinstruktur und Termstruktur der Spektren aufzufinden.

An äußeren Ehrungen wurde Präsident Paschen während dieser Zeit die Wahl zum Mitglied der Berliner Akademie 1925 sowie die Verleihung der Rumford-Medaille der Royal Society London 1928 und die Ehrenmitgliedschaft der Physical Society London zuteil.

Erklärung der deutschen Universität in Prag. Die tschechische Universität in Prag, die nunmehr allein den Namen Karlsuniversität führt, hat eine französische Denkschrift zur Aufklärung des angeblich schlecht berichteten Auslandes herausgegeben. Aus dem Tatsachengerüst der Denkschrift selbst spricht die unumstößliche Tatsache, daß die deutsche Universität ebenso wie ihre tschechische Schwester Nachfolgerin der alten Karlsuniversität ist und somit die gleichen Rechte und den gleichen Namen geschichtlich übernommen hat. Darauf hat die deutsche Universität niemals verzichtet.

Ernannt: Der Regierungsrat bei der Physikalisch-Technischen Reichsanstalt in Berlin Dr. W. Noddack zum Oberregierungsrat, der Assistent Dr. Karl Heinemann zum Observator am astronomischen Recheninstitut in Berlin-Dahlem, der Privatdozent für Chemie an der Universität Berlin Dr. Heinz Ohle zum a. o. Professor ebenda, der Privatdozent an der Universität Göttingen Dr. Franz Rellich zum a. o. Professor der Mathematik an der Universität Marburg, der Dr. Ing. Karl Eckardt in Dresden zum Dozenten für Färberei- und Textilchemie an der Staatlichen Akademie für Technik in Chemnitz, Professor Dr. Hans von Euler in Stockholm zum Direktor des Organochemischen und Biochemischen Instituts der Universität daselbst, der Privatdozent an der Universität Riga Dr. Martin Straumanis zum Dozenten für analytische Chemie daselbst, der a. o. Professor an der Technischen Hochschule Dresden Dr. Wilhelm Steinkopf zum ord. Professor der organischen und organisch-technischen Chemie an derselben Hochschule, der Privatdozent an der Universität Frankfurt a. M. Dr. Boris Rajewsky zum ord. Professor für physikalische Grundlagen der Medizin daselbst, der a. o. Professor an der Universität Leipzig Dr. Wolfgang Ostwald zum ord. Professor der Kolloidchemie daselbst.

Habilitiert: Frau Dr. Angelika Székely für das Fach Experimental-Physik an der philosophischen Fakultät der Universität Graz.

Neuer Lehrauftrag: Der Privatdozent der theoretischen Physik an der Universität Zürich Dr. Ernst C. G. Stueckelberg ist mit Vertretung des Ordinariats des Mathematik an der Universität Genf beauftragt.

Vom Lehramt zurück: Professor für anorganische Chemie an der Technischen Hochschule München Dr. Heinrich Gall (wegen Übertritts in das Reichsministerium für Wissenschaft, Erziehung und Volksbildung in Berlin).

Gestorben: Der a. o. Professor der Chemie an der Universität Heidelberg Dr. Ernst Wilke, der frühere Professor der Chemie am Karolinska Institutet in Stockholm Dr. John A. Sjöqvist, der ord. Professor der Mathematik an der Universität Genf Dr. Arthur Schidlof, der frühere Professor der angewandten Chemie an der Universität Leipzig Geh. Hofrat Dr. Carl Paal, der ord. Honorarprofessor für Materialprüfungswesen an der Technischen Hochschule Berlin Dr. Karl Memmler, der ord. Professor der organischen und theoretischen Chemie an der Universität Bern Dr. Fritz Ephraim, der frühere ord. Professor der organischen und Stereochemie an der Universität Rom Marchese Dott. Emanuele Paterno di Sessa, der frühere Professor der Physik und Rektor der Universität Edinburg Sir Alfred Ewing, der frühere ord. Professor der Chemie an der Universität Wien Hofrat Dr. Rudolf Wegscheider.

Für die Schriftleitung verantwortlich Prof. Dr. P. Debye in Leipzig. — Verlag von S. Hirzel in Leipzig.
DA. IV. Vj. 1934: 1500. — Druck: Bibliographisches Institut AG., Leipzig.